

Untersuchungen zur Oxygenierung organischer Substrate durch Oxo-Verbindungen der Elemente Vanadium und Mangan

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Marcus Brandt

geboren am 07.04.1973 in Solingen

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin: Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Limberg
2. Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Tag der mündlichen Prüfung: 07.06.2007

1. EINLEITUNG	1
2. KENNTNISSTAND UND ZIELSETZUNG	3
2.1. Kenntnisstand	3
2.1.1. Die Olefinoxidation	3
2.1.2. Die Oxidative Dehydrogenierung (ODH)	9
2.1.3. Silsesquioxane als Modell für SiO ₂ -Trägermaterialien	17
2.2. Zielsetzung.....	26
3. METHODEN	28
3.1. Matrixisolationsspektroskopie.....	28
3.2. Dichtefunktional-Methoden	30
3.2.1. Einführung	30
3.2.2. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)	31
3.2.2.1. Das Austausch-Korrelations-Potential	35
3.2.3. Basissätze	39
3.2.3.1. Der Pseudopotential-Basissatz LANL2DZ	42
3.2.3.2. Der Basissatz 6-311G(d).....	42
3.2.4. Geometrieoptimierung	43
3.2.5. Schwingungsfrequenzanalyse	44
3.2.6. Übergangszustände und Grundlagen der Thermodynamik	45
3.2.7. Analyse der elektronischen Struktur	47
3.2.7.1. Das Konzept der Bader - Theorie	47
3.2.7.2. Natural Bond Orbital (NBO) Analyse.....	51
3.2.8. Verwendete Hard- und Software	53
4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	54
4.1. Matrixisolation von Übergangsmetallverbindungen	54
4.1.1. Allgemeines	54

4.1.2. Vorbemerkungen	55
4.1.3. Durchführung der Matrixisolations-Experimente	57
4.1.4. IR-spektroskopische Informationen	59
4.1.5. Charakterisierung der Reaktionsprodukte	61
4.1.6. Der Reaktionsmechanismus der Allenoxidation mit MnO_3Cl	77
4.1.7. Der Verlauf der Reaktion	86
4.1.8. Resümee	92
4.2. Synthese einer Vanadium-Silsesquioxanverbindung als Modell einer potentiell aktiven Spezies auf der Katalysatoroberfläche bei der oxidativen Dehydrierung (ODH).....	94
4.2.1. Motivation	94
4.2.2. Vorbemerkungen	94
4.2.3. Synthese von Bis-[7-Diphenylmethylsiloxyl-3,5,7,11,13,15- heptacyclopentyl-tetracyclo[7,3,3,1 ^{5,11}]-octasiloxan-1dioxy- isopropoxyvanadat(V)]	96
4.2.4. Untersuchung der katalytischen Aktivität	101
4.2.5. Resümee	103
4.3. Quantenmechanische Rechnungen zur Lösung ausgewählter Fragestellungen bei Mo/Bi-Systemen.....	105
4.3.1. Das SOHIO-Verfahren	105
4.3.2. Gebogene Bindungen	107
4.3.3. Die Bindungsverhältnisse in organometallischen Mo-O-Bi-Komplexen	109
4.3.4. Resümee	116
5. ZUSAMMENFASSUNG	120
6. ABSTRACT	124
7. EXPERIMENTELLER TEIL	128
7.1. Präperative Arbeitstechniken und verwendete Geräte.....	128
7.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik	128
7.1.2. Infrarot-Spektren	129
7.1.3. Massenspektren	129
7.1.4. Elementaranalysen	129

7.1.5. Gaschromatographie mit gekoppeltem Massenspektrometer	130
7.1.6. Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	130
7.2. Apparatur für die Matrixisolation.....	132
7.3. Ausgangsverbindungen und Reagenzien	135
7.4. Synthesevorschriften und analytische Daten	136
7.4.1. Synthese von Cyclohexyl-POSS-diol (33)	136
7.4.2. Synthese von Cyclohexyl-POSS-dichlorosiloxan (34)	138
7.4.3. Synthese von Cyclohexyl-POSS-siloxandiol (23)	140
7.4.4. Synthese von Vanadium(V)-oxy-isopropoxy-cyclopentyl-POSS-siloxandiolat (25)	142
7.4.5. Photolysereaktionen	144
7.4.5.1. Technischer Aufbau:	144
7.4.5.2. Durchführung der Bestrahlungsversuche.....	144
7.4.5.3. Photolyse von Benzol/Acetonitril/Katalysator-Lösungen.....	145
7.4.5.4. Photolyse von Cyclohexan/Katalysator-Lösungen.....	145
7.4.6. Matrixisoliationsversuche	146
7.4.6.1. Synthese von $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$	146
7.4.6.2. Matrixisolierung von Cyclopropanon- und Allenoxid-MnO ₂ Cl-Komplexen	146
7.4.7. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie	147
8. FORMELÜBERSICHT	150
9. ANHANG	154
9.1. Anhang A.....	154
9.2. Anhang B.....	155
9.3. Anhang C.....	159
9.4. Anhang D.....	163
9.5. Anhang E.....	166
10. LITERATURVERZEICHNIS	180

1. Einleitung

Die Oxidation von Olefinen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Übergangsmetallvermittelten Sauerstoffübertragungsreaktionen ist aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung der resultierenden Verbindungen seit langem von großem Interesse sowohl für die chemische Industrie als auch für die organische Synthese.^[1, 2, 3, 4] Die Verbesserung der traditionellen Reaktionen und die Erweiterung ihres Anwendungspotentials setzt ein Verständnis der Reaktionsmechanismen voraus. Diese aber sind gerade bei Oxidationsreaktionen häufig sehr komplex und selten vollständig aufgeklärt. So können z. B. einfache Metalloxo-Verbindungen und Metalloxochloride, wie Chromylchlorid,^[5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] Kaliumpermanganat^[13, 14, 15, 16, 17] oder Osmiumtetroxid^[18, 19, 20], Sauerstoff unter Bildung von Alkoholen in C-H-Bindungen insertieren oder ungesättigte Substrate oxofunktionalisieren. Sie werden bereits seit den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts eingesetzt und sind zum Teil noch heute Gegenstand von mechanistischen Untersuchungen. Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen spielt die Identifizierung von Intermediaten eine entscheidende Rolle, denn aus ihrer Struktur lassen sich Rückschlüsse und wichtige Informationen über den Reaktionsverlauf gewinnen. Aufgrund der hohen Reaktivität und der häufig sehr kurzen Lebensdauer von Zwischenstufen können sie im Allgemeinen nicht mit herkömmlichen Methoden isoliert oder charakterisiert werden. In den 50er Jahren wurde die Matrixisolationstechnik entwickelt,^[21, 22] um reaktive Zwischenstufen, bei tiefen Temperaturen und eingebettet in eine Matrix, mit spektroskopischen Methoden wie zum Beispiel der Infrarot-Spektroskopie zu untersuchen. Die Mechanismen vieler bedeutender Reaktionen, über die lange spekuliert wurde, konnten so geklärt werden und sind uns daher heute gut vertraut. Die Matrixisolationstechnik ist leider nicht auf alle Systeme anwendbar. Gerade für die heterogene Katalyse, deren reaktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche spektroskopisch nur schwer zu analysieren sind, stellt die Synthese von Modellverbindungen, mittels derer die Eigenschaften der aktiven Spezies bzw. Intermediate simuliert und dadurch Informationen über diese gewonnen werden sollen, einen besseren Weg dar. Diese Modellverbindungen können mit vielen Methoden charakterisiert, hinsichtlich ihrer Reaktivität und

Selektivität untersucht werden und bei weiterer Optimierung nicht nur zur Klärung des Reaktionsmechanismus, sondern auch zu maßgeschneiderten Katalysatoren führen. Ein weiteres Hilfsmittel, das in Kombination mit den zuvor genannten Wegen eine große Bedeutung bekommen hat, ist die Anwendung von quantenmechanischen Rechnungen. Diese ermöglichen es beispielsweise, Übergangszustände, Energien oder spektroskopische Daten theoretisch zu bestimmen und die gewonnen Informationen mit den experimentellen Ergebnissen abzugleichen. Auf diesem Weg lassen sich schließlich Reaktionsmechanismen aufklären.

2. Kenntnisstand und Zielsetzung

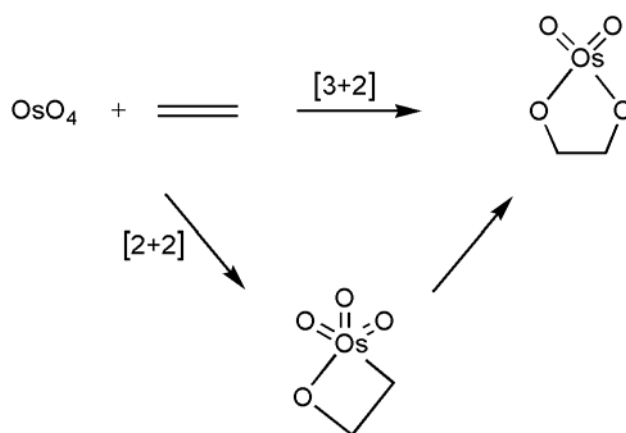
2.1. Kenntnisstand

2.1.1. Die Olefinoxidation

Die übergangsmetallvermittelte Oxyfunktionalisierung von Olefinen bildet nicht nur die Grundlage für die Herstellung einer Vielzahl von Basis- und Feinchemikalien, sie ist auch in der organischen Synthese von besonderer Bedeutung. Ein bekanntes Beispiel ist die stöchiometrische cis-Dihydroxylierung von Doppelbindungen mit Hilfe von Osmiumtetroxid. Weil das Reagenz nicht nur toxisch, sondern auch sehr teuer ist, wurden in den letzten Jahren Verfahren entwickelt, die mit geringen katalytischen Mengen an OsO_4 auskommen.^[23, 24, 25, 26] Auch K. B. Sharpless et al. entwickelten ein solches Verfahren, bei dem Osmiumtetroxid zusammen mit asymmetrischen Amin-Liganden als chiralen Hilfsstoffen für die enantioselektive Dihydroxylierung von prochiralen Olefinen eingesetzt werden.^[27, 28, 29] Für seine Arbeiten über katalysierte asymmetrische Epoxidationsreaktionen wurde er im Jahre 2001 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[30]

Der Mechanismus dieser Oxidationsreaktion blieb lange Zeit ungeklärt, obwohl schon 1922 ein konzertierter [3+2]-Reaktionsmechanismus vermutet^[31] und von R. Criegee 1942 postuliert wurde.^[32, 33] Demzufolge addiert Osmiumtetroxid an die Doppelbindung eines Olefins unter Bildung eines metallacyclischen Fünfrings (Osma-2,5-dioxolan).^[34] Die Existenz solcher cyclischen Perosmiumsäureester konnte in der Folge auch experimentell belegt werden. So gelang zum Beispiel die strukturelle Charakterisierung des dimeren Esters $[\text{OsO}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})]_2$, der in Lösung monomer vorliegt, aus der Umsetzung von Osmiumtetroxid, Chinuclidin (Hilfsbase) und Cyclohexen mittels einer Röntgenstrukturanalyse.^[35] 1977 stellten K. B. Sharpless et al. den Mechanismus über eine [2+3]-Cycloaddition in Frage und postulierten die intermediäre Bildung eines Osmaoxetans, welches aus einer [2+2]-Cycloaddition hervorgehen würde. Dieses würde anschließend zum

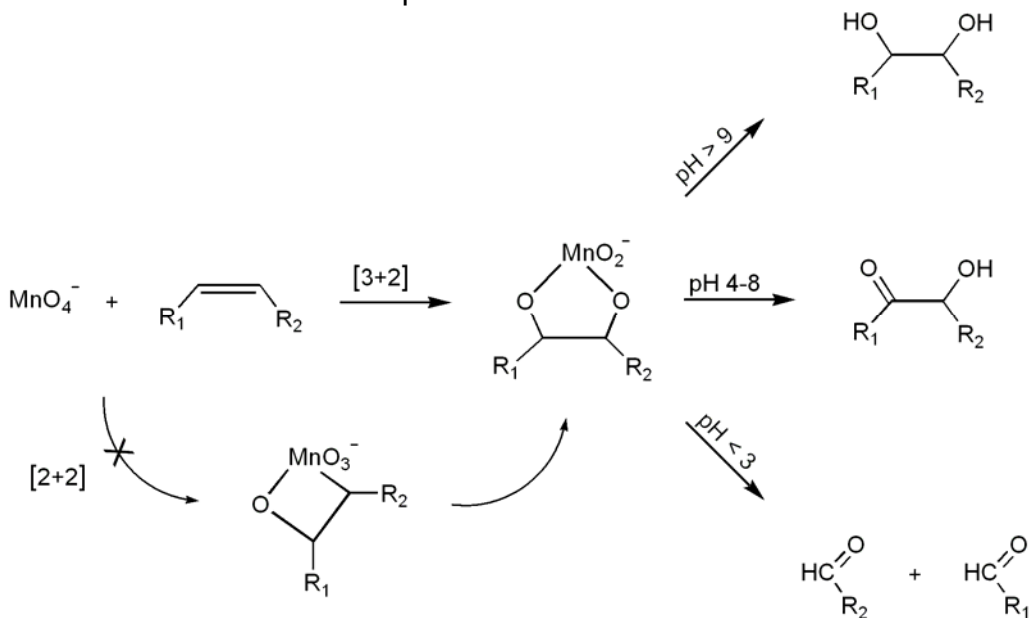
cyclischen Osmat-Ester umlagern (siehe Schema 2.1).^[36] Grundlage für diesen neuen Mechanismus war die Suche nach einer Erklärung für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von tertiären Aminen und (später) die Übertragung stereochemischer Informationen durch das Amin. In den darauf folgenden Jahren wurde der Mechanismus intensiv diskutiert und nach Befunden für bzw. gegen einen schrittweisen Verlauf gesucht. In den Jahren 1996/97 präsentierten dann drei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander quantenmechanische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus der Oxidation von Ethylen durch Osmiumtetroxid. G. Frenking et al.,^[37] K. Morokuma et al.^[38] und T. Ziegler et al.^[39] kamen jeweils zum gleichen Ergebnis: Die Aktivierungsenergie für eine [2+2]-Cycloaddition ist um ein vielfaches höher als für eine [3+2]-Cycloaddition, so dass davon auszugehen ist, dass die Reaktion über letzteren Mechanismus verläuft. Der Vergleich von berechneten und gemessenen kinetischen Isotopeneffekten bestätigte die Ergebnisse der quantenmechanischen Analyse der Reaktion. Somit können Osmaoxetane als Reaktionsintermediate ausgeschlossen werden.^[40]



Schema 2.1: Die beiden möglichen Reaktionswege der cis-Dihydroxilierung von Olefinen.

Eine weitere Möglichkeit der cis-Dihydroxylierung von Alkenen besteht in der Verwendung von Kaliumpermanganat als stöchiometrischem Reagenz.^[41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] Es bedarf hier allerdings einer sorgfältigen Kontrolle der Reaktionsbedingungen und des Reaktionsverlaufs, um cis-Diole in befriedigenden Ausbeuten, selten über 60 %, zu erhalten.^[44, 49] Der Grund dafür ist die stark oxidierende Wirkung von Mangan in Oxidationsstufen, die größer sind als + II. So

können die primär gebildeten Diole leicht zu α -Hydroxyketonen, Diketonen oder unter C-C-Bindungsspaltung bis hin zu Dicarbonsäuren oxidiert werden.^[50, 51, 52, 53, 54] Auf der anderen Seite kann die selektive Bildung dieser höheren Oxidationsprodukte gegebenenfalls von besonderem Interesse sein, da diese sonst nur mit größerem Aufwand über mehrstufige Synthesen oder über Carbonylverbindungen zugänglich sind.^[55] Die Möglichkeit, die Reaktion über den pH-Wert zu steuern, wurde schon früh erkannt und beruht auf den intrinsischen Eigenschaften des Permanganats, das im saueren Milieu bis zur Oxidationsstufe +II und unter alkalischen Bedingungen aber nur bis zum Braunstein reduziert wird.^[56, 57] Im Fall von cyclischen Alkenen entstehen bei $\text{pH} > 9$, im Fall von acyclischen Alkenen bei $\text{pH} > 12$ α -Glycole als Hauptprodukte während Acyloine im Bereich von $\text{pH} 4 - 8$ gebildet werden (siehe Schema 2.2).^[49, 58, 59, 60, 61] In den 50er Jahren entdeckten R. U. Lemieux und E. von Rudloff die katalytische Wirkung von Kaliumpermanganat in Kombination mit stöchiometrischen Mengen Natriumperiodat.^[62] Dieses oxidiert im Lauf der Reaktion das entstehende Manganat(V) wieder zu Permanganat. Allerdings ist auch das Periodat in der Lage Diole weiter zu oxidieren, so dass die Reaktion mit Alkenen meist zur Bildung von Ketolen oder höheren Oxidationsprodukten führt.^[58]

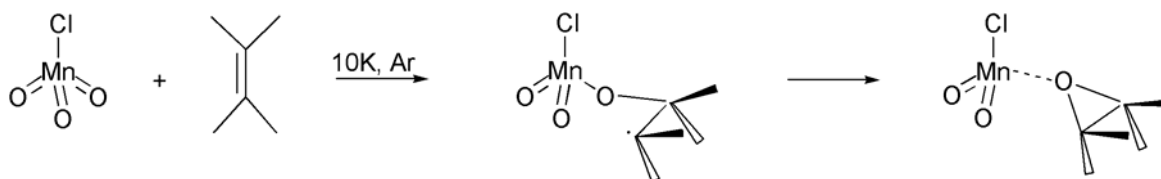


Schema 2.2: Der Reaktionsverlauf und die möglichen Produkte der Alkenoxidation mit Kaliumpermanganat.

Obwohl bereits seit mehr als 100 Jahren daran geforscht wird, den Mechanismus

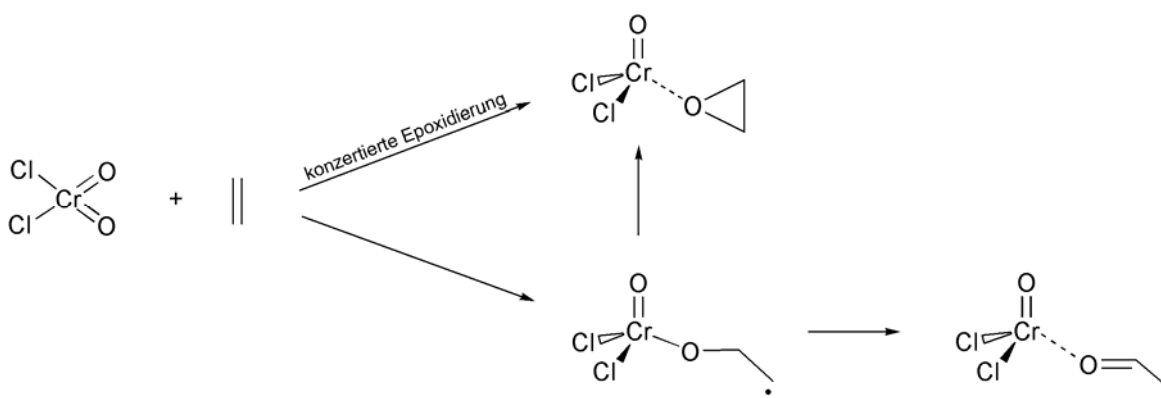
der Dihydroxylierung mit Kaliumpermanganat aufzuklären, sind noch immer nicht alle Details der Reaktion verstanden. Bereits 1895 vermutete G. Wagner die intermediäre Bildung eines metallacyclischen Fünfrings während der Reaktion.^[63] Die hohe Stereoselektivität,^[64, 65, 66] kinetische Messungen,^[58] Isotopen-Experimente,^[67, 68] Untersuchungen zum kinetischen Isotopeneffekt und spektroskopische Messungen deuten darauf hin,^[61, 69, 70, 71] dass intermediär ein cyclischer Manganat(V)ester gebildet wird und die Reaktion, ähnlich wie die von Osmiumtetroxid mit Olefinen, über eine [3+2]-Cycloaddition verläuft. Die Ergebnisse der neuesten quantenmechanischen Untersuchungen von T. Strassner et al.^[71, 72, 73] und K. B. Wiberg et al.^[74, 75] belegen ebenfalls, dass es sich um eine konzertierte Reaktion handelt und ein schrittweiser Mechanismus über eine [2+2]-Cycloaddition mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Der weitere Verlauf der Reaktion ist immer noch Gegenstand intensiver Forschung, denn obwohl auch hier schon viele Untersuchungen durchgeführt worden sind und man eine Vorstellung von den Abläufen hat, bleibt weiterhin unklar, wie genau es zur Bildung der Produkte in den folgenden Schritten kommt.^[75, 76] Die Beteiligung von in situ gebildetem Manganat(V) am Oxidationsprozess wird eher bezweifelt.^[77, 78] Allerdings gibt es eine große Anzahl anderer oxidierend wirkender Mangan-Spezies die intermediär gebildet werden können. Hinzu kommen die Abhängigkeit vom pH-Wert und der Einfluss der Reaktionsbedingungen, die eine mechanistische Aufklärung denkbar kompliziert machen. Dass die Reaktion möglicherweise nicht ausschließlich auf der Singulett-Potentialfläche verläuft, wie zunächst angenommen wurde, wirft ebenfalls neue Fragen auf. So berechneten T. Strassner et al. mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden (B3LYP/6-311+G(d,p)) einen gegenüber der Singulett-Minimumstruktur um 15,9 kJ/mol tiefer liegenden Triplett-Zustand für den bei der [3+2]-Cycloaddition von Ethylen und Permanganat gebildeten cyclischen Manganat(V)-Ester.^[73] Ähnlich verhält es sich bei der Reaktion von Permanganylchlorid mit Olefinen, bei denen quantenmechanischen Berechnungen die Bildung des [3+2]-Cycloadditionsprodukt als das thermodynamisch Stabilste vorhersagen.^[79] Die Untersuchung der Reaktion im Bezug auf ihre Grundzustandsreaktivität erfolgte durch C. Limberg et al. mit Hilfe der Matrixisolationstechnik.^[79] Sie konnten zeigen, dass bei der Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen im Übergangszustand ein Wechsel von der Singulett- auf

die Triplett-Potentialfläche erfolgt. Dort wird zunächst ein lokales Minimum durchlaufen, dass einem β -Alkoxyradikal zugeordnet wird.



Schema 2.3: Reaktion von Permanganylchlorid mit Tetramethylethylen unter Matrixisolationsbedingungen von C. Limberg et al.^[79]

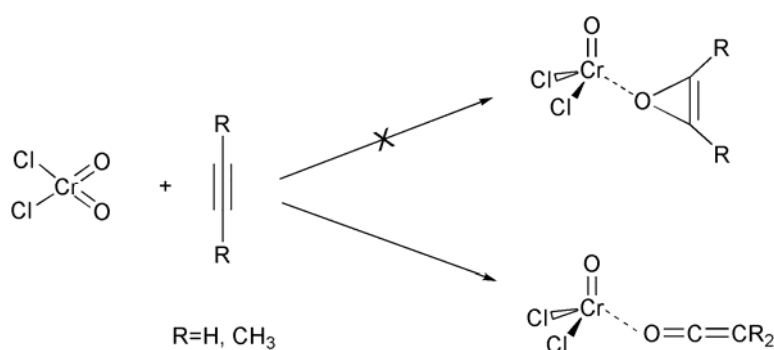
Das intramolekulare Abfangen des kohlenstoffzentrierten Radikals durch das Alkoxid-Sauerstoffatom führt schließlich zum Epoxidkomplex (Schema 2.3).^[79] Damit entspricht das Permanganylchlorid in seinem Reaktionsverhalten eher dem Chromylchlorid, dessen oxidierende Wirkung gegenüber Olefinen unlängst von C. Limberg et al. untersucht wurde.^[80, 81, 82] Da die Lebensdauer der primären Intermediate, die bei der präparativen Umsetzung von Alkenen mit Chromylchlorid auftreten, durch schnelle Aggregationsreaktionen sehr kurz ist und sich diese so einer Charakterisierung entziehen, setzten C. Limberg et al. die Matrixisolationstechnik bei ihren Untersuchungen ein. Auf diese Weise gelang erstmalig der IR-spektroskopische Nachweis von Produkten in sehr frühen Stadien der Oxidation von Ethylen mit CrO_2Cl_2 .



Schema 2.4: Mechanismus der photochemischen Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit Ethylen unter Matrixisolationsbedingungen.^[84]

Es konnte gezeigt werden, dass bei der photochemisch induzierten Reaktion von CrO_2Cl_2 mit Ethylen in einer Argonmatrix die Ethylenoxid- und Acetaldehyd-

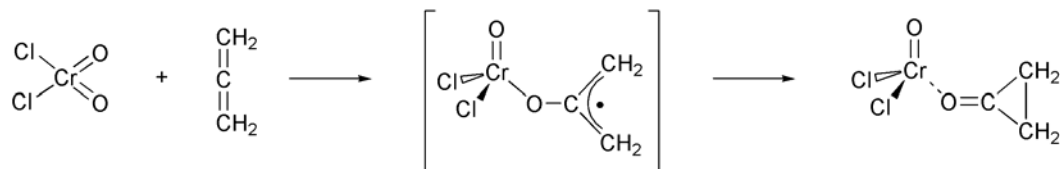
Komplexe des $\text{O}=\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ entstehen (Schema 2.4). Untersuchungen mit substituierten Olefinen^[83] lieferten weitere, mechanistisch bedeutsame Informationen: Die Epoxidierung verläuft als cis-Addition, und die Carbonylierung erfolgt regioselektiv an dem Kohlenstoffatom mit dem geringsten Substitutionsgrad.^[84] Mit zunehmender Methylsubstitution der olefinischen Bindung nimmt zudem die Ausbeute an Carbonylverbindungen relativ zum Epoxid ab: Die Oxidation von Tetramethylethylen liefert selektiv den entsprechenden Tetramethylenoxid-CrOCl₂-Komplex.^[84] Die Ergebnisse der Matrixisolationsexperimente von Chromylchlorid mit verschiedenen Alkinen und Allen unterstützten die Annahme, dass intermediär eine Radikalspezies in wenigstens einem der beiden Reaktionswege in Schema 2.4 auftritt. So führt die Photolyse einer Argon/CrO₂Cl₂/Alkin-Matrix zu η^1 -Keten-CrOCl₂-Komplexen (Schema 2.5).^[82]



Schema 2.5: Nachgewiesene Produkte der photochemischen Umsetzung von matrixisoliertem CrO_2Cl_2 mit Acetylen bzw. Butin.^[84]

Die Oxidation von Allen führt ausschließlich zur Bildung des Cyclopropanon-CrOCl₂-Komplexes (Schema 2.6). Gerade dieses Ergebnis wird als starkes Indiz dafür gewertet, dass die Hypothese einer Homolyse der π -Bindungen, ausgelöst durch den Angriff von CrO_2Cl_2 an den ungesättigten Bindungen der Substrate (Olefine, Alkine, Allen), tatsächlich der Realität entspricht.^[84] Da die Aktivierungsenergie bei den Matrixisolutionsuntersuchungen von Chromylchlorid in Form von Licht bereitgestellt wurde, bleibt die Frage ungeklärt, ob CrO_2Cl_2 aus dem angeregten oder aus dem Grundzustand heraus reagiert. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die Oxidation von Olefinen mit Osmiumtetroxid und Permanganat zur cis-Dihydroxylierung der Substrate führt, während

Chromylchlorid und Permanganylchlorid bevorzugt zur Epoxidierung neigen. Im Fall vom Allen kommt es mit CrO_2Cl_2 zur selektiven Bildung von Cyclopropanon, also zur bevorzugten Carbonylierung der kummulierten Doppelbindungen.



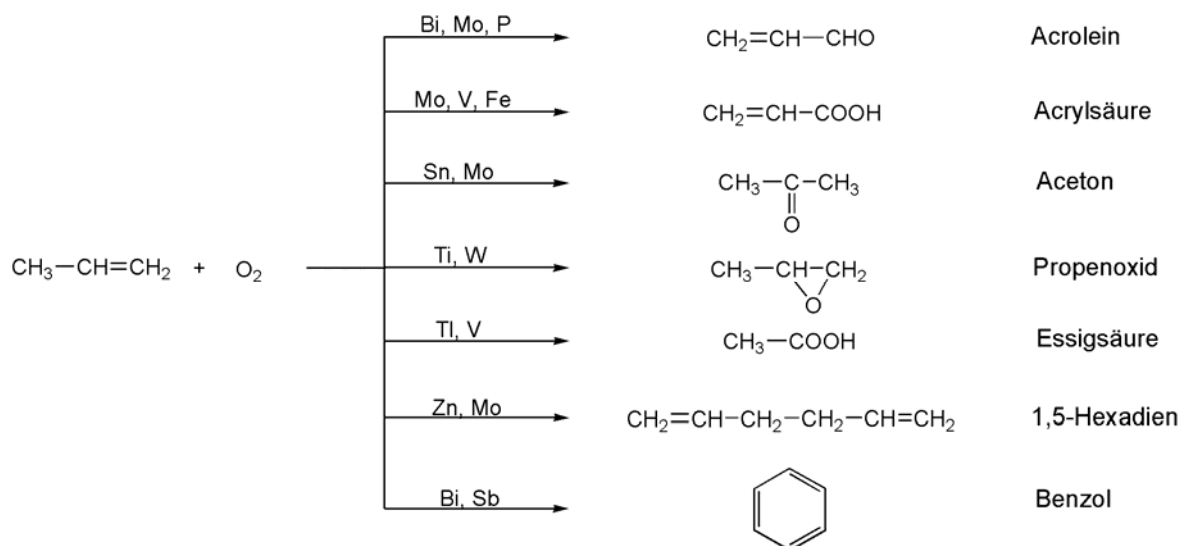
Schema 2.6: Mechanismus der photochemischen Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit Allen.^[84]

Um die Gründe für das Reaktionsverhalten von übergangsmetallvermittelten Oxidationsreaktionen besser zu verstehen, können weitere Umsetzungen unter Matrixisoliationsbedingungen hilfreich sein. Die erfolgreiche Charakterisierung von Intermediaten, die bei der Oxidation von ungesättigten Substraten mit Permanganylchlorid gebildet werden, könnte beispielsweise die folgenden offenen Fragen klären: In wieweit entspricht die Reaktivität von MnO_3Cl wirklich der des Chromylchlorids? Kommt es bei der Reaktion von MnO_3Cl mit anderen ungesättigten Substraten als Tetramethylethylen unter Matrixisoliationsbedingungen vielleicht doch zu [3+2]-Cycloadditionen?

2.1.2. Die Oxidative Dehydrogenierung (ODH)

Es besteht ein großes wirtschaftliches Interesse an der Synthese von Alkenen aus Alkanen ($\text{C}_2 - \text{C}_4$), da sie wichtige Vorstufen für die Herstellung von vielen Bulk-Chemikalien sind, wie in Schema 2.7 am Beispiel der Reaktion von Propen mit Sauerstoff gezeigt wird. Weltweit wurden im Jahre 2005 45 Millionen Tonnen Propen und 70 Millionen Tonnen Ethen von ungefähr 275 Unternehmen hergestellt. Damit ist Ethen die organische Grundchemikalie mit dem größten Produktionsvolumen. Die Kapazitäten der petrochemischen Industrie zur Herstellung dieser leichten Alkene steigen stetig, um die seit Jahrzehnten wachsende Nachfrage decken zu können.^[85] Die endlichen Ölreserven, die stark wachsenden Volkswirtschaften in China und Indien sowie insbesondere die

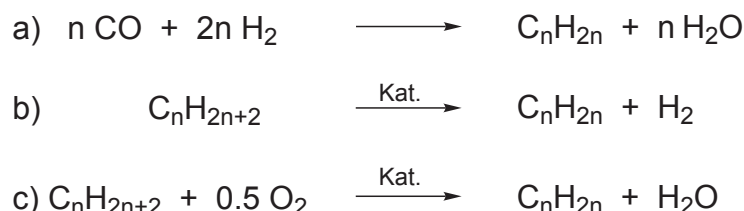
Klimaerwärmung haben viele Forschungsgruppen animiert, nach alternativen Ausgangsmaterialien als Ersatz für Erdöl zu suchen und neue Verfahren zur Herstellung leichter Alkene zu entwickeln.



Schema 2.7: Reaktion von Propen mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Katalysator.

Aber immer noch findet das thermische Cracken von Aliphaten im überwiegenden Teil der Produktionsanlagen Anwendung, obwohl es sehr viel Energie kostet und den Einsatz eines aufwendigen Trennverfahrens erfordert, um die Edukte und die vielen Nebenprodukte wie Methan, Dieselöle und Paraffine zu separieren.^[85, 86] Ähnlich verhält es sich mit dem abgewandelten Fischer-Tropsch-Verfahren für die direkte Synthese von Alkenen aus Synthesegas, bei dem ebenfalls ein breites Produktspektrum gebildet wird (siehe Schema 2.8). Allerdings sind in den letzten Jahren auch vermehrt energieeffizientere und selektivere Verfahren zur Alkenerzeugung, wie die katalytische Dehydrogenierung, weiterentwickelt und eingesetzt worden. Zu diesen Verfahren gehören unter anderem CATOFIN von ABB LUMMUS, OLEFLEX von UOP, Fluidized Bed Dehydrogenation (FBD) von SNAMPROGETTI und das Steam Active Reforming (STAR) von PHILLIPS PETROLEUM.^[87] Die Dehydrogenierung findet im Allgemeinen in Gegenwart von Übergangsmetallen (z.B. Platin, Chrom) bei Temperaturen von 500°C - 700°C statt und wird vor allem für die Herstellung von Propen und Isobuten verwendet. Trotz der hohen Selektivität der endothermen Reaktion von bis zu 90%, ist die Ausbeute begrenzt (max. 65%). Die auftretenden Nebenreaktionen führen zu

Coke-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche und verringern dadurch die Aktivität des Katalysators. Daher muss dieser in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Eine höhere Temperatur reduziert nicht nur die Selektivität, sondern führt durch die Zunahme an Nebenreaktionen zu einer Abnahme der „time-on-stream“.^[87]



Schema 2.8: Alken-Herstellung durch: a) Synthesegas, b) direkte Dehydrierung, c) oxidative Dehydrierung

Auch die Erhöhung des Drucks wirkt sich negativ aus, da dadurch das Reaktionsgleichgewicht negativ beeinflusst wird. Eine Alternative zu oben genannten Verfahren stellt die oxidative Dehydrogenierung (ODH) dar, die vor allem in den vergangenen 20 Jahren mit vielversprechenden neuen Katalysatorentwicklungen großes Interesse auf sich gezogen hat. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der katalytischen Dehydrierung und dem thermischen Cracken, ist die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts auf die Produktseite durch Zufuhr von Sauerstoff in den Reaktionsprozess. Gleichzeitig wird die Coke-Bildung durch die Anwesenheit von Sauerstoff stark vermindert, was die „time on stream“ erhöht und vor allem aus ökonomischer Sicht von großem Nutzen ist. Die entwickelten ODH-Systeme lassen sich grob in Tief- (300°C – 400°C), Mittel- (400°C – 600°C) und Hochtemperatur-Verfahren (600°C – 800°C) einteilen^[88] und basieren überwiegend auf Vanadiumoxidhaltigen Katalysatoren (siehe Tabelle 2.1). Ihr Verhalten und die Oberflächenstruktur wird durch die Trägermaterialien oder Metalloxidzusätze wie z.B. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ oder MgO beeinflusst.^[89, 90, 91, 92] Es existiert bereits ein vielversprechender Versuchsreaktor (Gemeinschaftsprojekt von: DOW CHEMICAL, VELOCYS, PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY), aber eine großtechnische Produktionsanlage ist wahrscheinlich noch nicht in Betrieb genommen worden, da auch bei der ODH Probleme auftreten, die es zu lösen gilt, um das Verfahren für die großtechnische Produktion anwendbar zu machen. So

sollte ein industriell einsetzbarer ODH-Katalysator einen hohen Alkan-Umsatz bei gleichzeitig hoher Selektivität haben. Die gebildeten Nebenprodukte sollten leicht von den nicht umgesetzten Edukten abzutrennen und dem einfach zu steuernden Produktionskreislauf wieder zuzuführen sein. Leider steckt die ODH in all diesen Gesichtspunkten in einer zwickmühlenähnlichen Situation. Zwar existieren eine Reihe hochselektiver Katalysatoren, doch bleiben die Umsätze stark hinter den Erwartungen zurück.^[90] Werden Kompromisse bei der Selektivität eingegangen, wird ein aufwendiges Trennverfahren benötigt, um die Vielzahl von Nebenprodukten, wie mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aber auch Alkohole, Ketone, Aldehyde und nicht zuletzt Kohlendioxid zu separieren.^[93]

Tabelle 2.1: Eine Auswahl von Katalysatoren für die oxidative Dehydrogenierung (nach Substrat sortiert).

Substrat	Katalysator	Temperatur (°C)	Umsatz (%)	Selektivität (%)	Produkte	Lit.
C ₂ H ₆	V ₂ O ₅	923	10	93	C ₂ H ₄	[94]
	V ₂ O ₅ /MgO	773	10	52		[95]
	MoVNbO	400	22	61		[96]
	NiVO/Vsbo	500	17	32		[97]
	VCoAPO-18	600	41	62		[98]
	VOPO ₄ /TiO ₂	550	10	60		[99]
	FeVOP/Al ₂ O ₃	550	15	82		[100]
C ₃ H ₈	V ₂ O ₅	813	23	28	C ₃ H ₆	[94]
	V ₂ O ₅ /γ-Al ₂ O ₃	504	18	34		[101]
	V/MgO	585	50	30		[102]
	VMgTi	500	10	85		[103]
	VWO/γ-Al ₂ O ₃	400	45	60		[104]
	V/MgO	500	82	64		[105]
	V-MCM-4	550	14	57		[106]
n-C ₄ H ₁₀	Mg _{0.72} V _{0.26} Cr _{0.01} Ti _{0.01} O _x	540	42	64	n-C ₄ H ₈ , n-C ₄ H ₆	[107]
	Mg _{0.58} V _{0.32} Mo _{0.10} O _x	540	17	63		[108]
	NdVO ₄	700	13	56		[109]
	V/MgO	550	49	70		[110]
i-C ₄ H ₁₀	V ₂ O ₅ /TiO ₂ /SiO ₂	515	16	19		[111]
	V-MCM-41	550	10	52		[112]
	V/MgO	500	28	100		[113]
n-C ₅ H ₁₂	V/MgO	500	28	100	n-C ₅ H ₈	

Die exotherme Reaktion erfordert Kühlung zur Abfuhr der überschüssigen

thermischen Energie. Gleichzeitig muss der Prozess durch Regelung der Sauerstoffzufuhr gesteuert werden, die wiederum entscheidend für den Umsatz und damit für die Menge der freigesetzten Energie verantwortlich ist.^[89] Es ist mittlerweile möglich, solche dynamischen Prozesse optimal zu steuern, allerdings müssen alle Parameter bekannt sein, was unter Umständen erst nach jahrelanger Forschung der Fall ist. Um die anfallenden Kosten für entsprechende Projekte der chemischen Industrie zu rechtfertigen, muss der „wahre“ ODH-Katalysator noch entwickelt werden.^[86] Dazu ist es erforderlich, die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche zu kennen, die aktiven Spezies zu charakterisieren und den Oxidationsmechanismus zu verstehen. Schon früh wurde ein Zusammenhang zwischen dem Vanadium-Beladungsgrad des Trägermaterials und der Selektivität bzw. Aktivität erkannt und untersucht. Die Anwendung von IR-, Raman-, UV-, XANES/EXAFS- und ^{51}V -NMR-spektroskopischen „in situ“-Methoden zeigte das Vorhandensein von im Wesentlichen drei verschiedenen potentiell aktiven Vanadiumoxo-Spezies auf dem Trägermaterial. Bei geringer Vanadiumkonzentration auf dem Trägermaterial dominieren isolierte tetraedrisch koordinierte Vanadium(V)oxid-Spezies. Mit steigendem Beladungsgrad werden zunehmend dimere und polymere Strukturen gebildet, bis schließlich die Ausbildung einer Monolage erfolgt ist, auf der sich V_2O_5 -Nanokristalle abscheiden (siehe Abbildung 2.1).^[85, 89, 92, 93, 94, 114, 115, 116, 117, 118] Insbesondere die isolierten und dimeren VO_4 -Spezies zeigen eine hohe katalytische Aktivität bzw. Selektivität, während die Anwesenheit von nanokristallinem V_2O_5 zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte führt. Auch konnte mit aktuellen Studien gezeigt werden, dass Vanadium(IV)oxide, die ebenfalls partiell auf der Trägersoberfläche vorhanden sind, höchstwahrscheinlich nicht für die katalytische Wirkung verantwortlich sind.^[114]

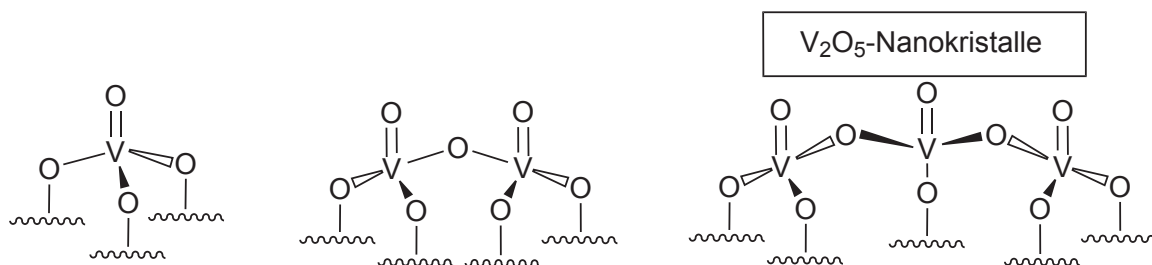
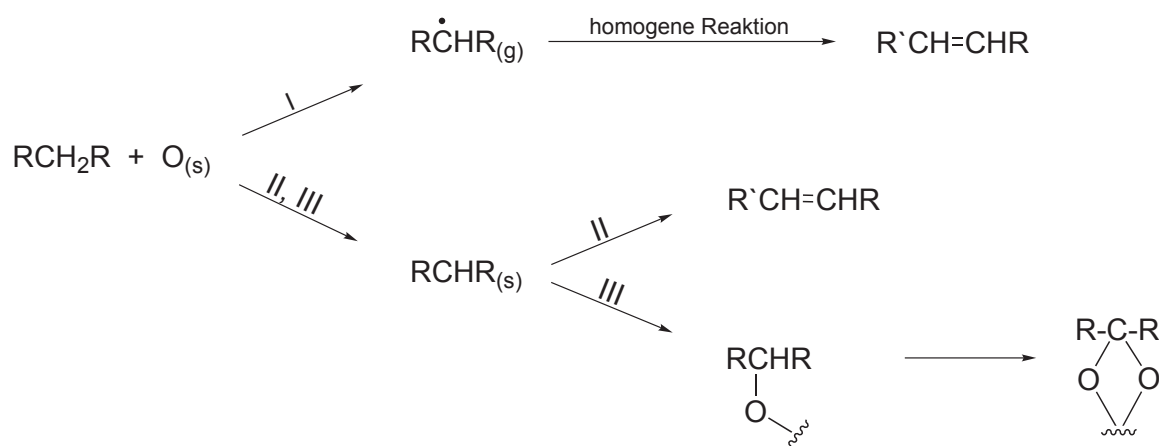


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung potentiell aktiver mono- und polymerer VO_4 -Spezies (links, mitte), sowie kristalline V_2O_5 -Nanokristalle auf Vanadium(V)-oxid gesättigter Trägersoberfläche (rechts).

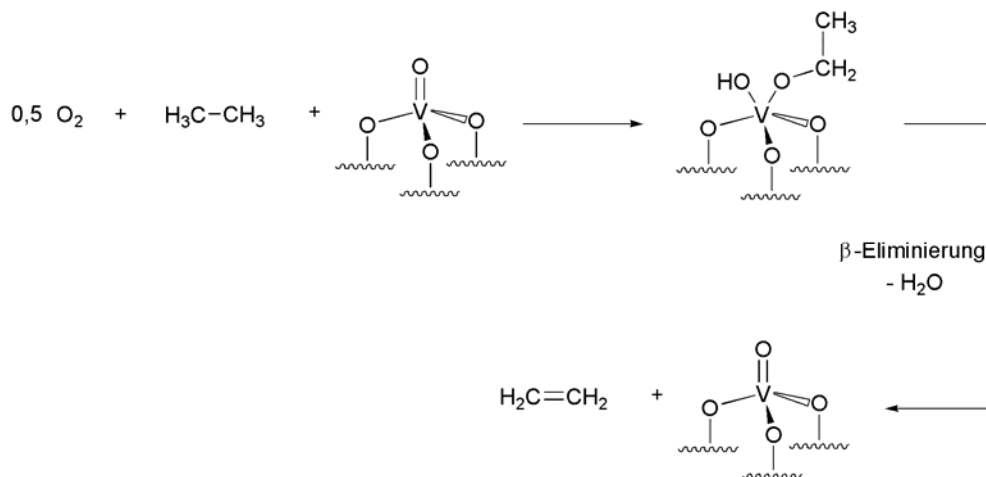
Bei der ODH werden prinzipiell drei verschiedene Reaktionswege in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert (Schema 2.9).^[93, 116] Der erste (geschwindigkeitsbestimmende) Schritt ist demnach immer der Bruch einer C-H-Bindung. Reaktionsweg I beschreibt den Fall bei sehr hohen Temperaturen. Das Alkanmolekül reagiert auf der Katalysatoroberfläche unter Bildung eines Alkylradikals, welches desorbiert und in einer homogenen Gasphasenreaktion zum Olefin konvertiert.



Schema 2.9: Mögliche Reaktionswege bei der oxidativen Dehydrierung von Alkanen.^[93]

Bei niedrigeren Temperaturen (Weg II) verbleibt die adsorbierte Spezies auf der Oberfläche. Anschließend β -Eliminierung, für die auch der in Schema 2.10 dargestellte Mechanismus angenommen wird, führt zum Alken. Dieses kann readsorbieren und zu Abbauprodukten weiter reagieren. Mit steigenden Olefinkonzentrationen nimmt die Selektivität bezüglich der Alkenbildung ab, da vermehrt Folgereaktionen zu sauerstoffhaltigen Verbindungen auftreten. Weg III beschreibt die Reaktion der adsorbierten Alkylverbindung zu einem Oberflächenalkoxid. Dieses kann weiter zu Aldehyden, Carboxylaten und mitunter zu Kohlendioxid oxidiert werden. Selektive Katalysatoren sollten daher Reaktionsweg II begünstigen. Ein weithin akzeptierter, detaillierter Reaktionsmechanismus für die ODH von Alkanen mit Vanadium(V)oxid (auch im Hinblick auf die Natur von „ $O_{(s)}$ “ in Schema 2.9) existiert bisher nicht. Als erstes schlugen 1968 P. Boutry et al. einen Redox-Oberflächen-Mechanismus für die Oxidation von Butan unter Beteiligung von Gittersauerstoff eines Co-Mo-O-Katalysators vor.^[119]

P. J. Andersen und H. H. Kung stellten fest, dass auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre Butan mit V_2O_5/Al_2O_3 -Katalysatoren zu den entsprechenden Alkenen reagiert.^[120]



Schema 2.10: Mechanismus der β -Eliminierung bei der oxidativen Dehydrierung von Alkanen.^[88]

Ähnliche Untersuchungen ließen E. A. Mamedov und V. C. Corberán zu dem Schluss kommen, dass ein Redoxmechanismus nach Mars-van Krevelen für die ODH leichter Alkane auch mit V_2O_5 -Katalysatoren wahrscheinlich sei.^[94, 121] Der an der Oberflächenreaktion beteiligte Sauerstoff kommt hierbei aus dem Metalloxidgitter der Katalysatoroberfläche, wobei die entstandene Vakanz durch Sauerstoff der Gasphase aufgefüllt wird.

Aufgrund einer gefunden Korrelation zwischen der Anzahl an terminalen Vanadiumoxid-Sauerstoffatomen ($\text{V}=\text{O}$) auf der Katalysatoroberfläche und der Menge an gebildetem Kohlendioxid bei der Oxidation von Butan, geht man davon aus, dass die stark elektrophile Spezies ($\text{V}=\text{O}$) an der Reaktion beteiligt ist und offensichtlich zu oxygenierten Produkten führt.^[116] Für die Selektivität entscheidend sind dagegen Sauerstoff-verbrückte Einheiten ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$ oder $\text{V}-\text{O}-\text{M}$), da sie mit der Reaktion der Alkylspezies korrelieren. Der Sauerstoff zwischen zwei leicht zu reduzierenden Vanadiumionen kann aber hierbei ebenfalls mit dem adsorbierten Kohlenwasserstoff relativ einfach C-O-Bindungen ausbilden und zu sauerstoffhaltigen Nebenprodukten führen. Es wird angenommen, dass eine eindeutige Beziehung zwischen der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke und der Selektivität existiert.^[93] Ein Anstieg der Selektivität wird nämlich beobachtet, wenn

das Kation M in der Spezies V-O-M schlechter reduzierbar ist.^[116] Zur Veranschaulichung kann man zwei mögliche aktive Spezies miteinander vergleichen: VO_4 (z.B. in $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$) und V_2O_7 (z.B. in $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), bei denen Vanadium jeweils tetraedrisch koordiniert vorliegt. Die Entfernung des terminalen Sauerstoffs führt zur Reduktion des Katalysators. Mit steigendem Reduktionsgrad nimmt die benötigte Energie zur Entfernung eines weiteren Sauerstoffatoms immer weiter zu und die Reaktivität des verbliebenen „Gittersauerstoffs“ damit ab. In Anbetracht dessen trifft der adsorbierte Kohlenwasserstoff beim V_2O_7 auf reaktiveren „Gittersauerstoff“, weil hier die Entfernung des Sauerstoffatoms zu einer Reduktion von zwei Vanadiumzentren führt. Daher wird die Oxidationszahl des Vanadiums nur von +V auf +IV verringert, wohingegen V^{5+} der VO_4 -Einheit zu V^{3+} reduziert wird. Entsprechend sollten Alkane mit VO_4 als aktivem Zentrum selektiv zu Olefinen statt zu sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen reagieren.^[93] Dieses einfache Beispiel zeigt, dass es sehr hilfreich sein kann, die Wechselwirkung der Edukte mit dem Oberflächenstrukturelementen zu untersuchen, um die Unterschiede in der Selektivität verstehen zu können.

Wie bereits erwähnt, ist der erste Schritt der Alkanaktivierung der Bruch einer C-H-Bindung, wobei Experimente mit deuterierten Kohlenwasserstoffen zeigen, dass sekundäre C-H-Bindungen zuerst gebrochen werden. Dieser Schritt kann heterolytisch unter Abstraktion eines Hydridions durch saure Zentren unter Bildung eines Carbokations oder homolytisch mit Erzeugung eines Alkylradikals erfolgen. Die Anwesenheit von $\text{M}^{n+}\text{O}^{2-}$ -Säure-Base-Paaren auf der Katalysatoroberfläche kann auch über heterolytische Dissoziation zu einem Carbanion führen.^[116] Um zu klären, welche aktiven Spezies für die selektive Wasserstoff-Abstraktion paraffinischer C-H-Bindungen verantwortlich zeichnen, ist jedoch weit mehr Forschung vonnöten, damit man hier zu eindeutigen Schlüssen gelangen kann.

Zwar ist man sich mittlerweile einig, dass der Mars-van-Krevelen-Mechanismus eine zentrale Rolle bei der oxidativen Dehydrierung von leichten Alkanen spielt,^[114, 122, 123, 124] trotzdem wird in einigen Fällen die Möglichkeit des Reaktionsverlaufs nach Eley-Rideal^[125] oder Langmuir-Hinshelwood,^[126] bei dem der an der Oxidation beteiligte Sauerstoff aus der Gasphase stammt, weiterhin diskutiert.^[127, 128]

Die Synthese und Untersuchung von molekularen Modellsystemen auf ihre Eigenschaften, insbesondere ihre Reaktivität, könnte das Verständnis der

Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche verbessern. Die in den letzten Jahren stark ansteigende Verfügbarkeit von großen Rechenkapazitäten ermöglicht zudem den effizienten Einsatz von quantenchemischen Programmen zur Modellierung der Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche. Die gefundenen Ergebnisse können durch Vergleiche mit Modellsystemen auf ihre Richtigkeit hin überprüft werden. Die Wahl eines geeigneten Ligandsystems zur Modellierung der Trägeroberfläche und die Synthese entsprechender Komplexe ist Gegenstand der folgenden Diskussion.

2.1.3. Silsesquioxane als Modell für SiO₂-Trägermaterialien

Das Trägermaterial ist eine Schlüsselkomponente in der Oberflächen-Organometallchemie, denn es hat einen wesentlichen Einfluss auf die aktive Spezies. Die Oberfläche von Kieselgel besteht aus Siloxanbrücken ($\equiv\text{SiOSi}\equiv$) sowie aus isolierten, vincinalen und geminalen Silanolgruppen ($\equiv\text{SiOH}$) in unterschiedlichem Verhältnis (Abbildung 2.2), je nach Art der Vorbehandlungstemperatur. Isolierte Silanole bleiben bei der *partiellen Dehydroxilierung* (700 °C) bestehen, während vincinale Silanole unter Bildung von Siloxanbrücken und Wasser kondensiert werden.^[129] Um die funktionellen Siloxanbrücken und Silanolgruppen des Kieselgels zu modellieren, wurden verschiedene Systeme, wie z.B. Trialkylsilanole oder polyedrische oligomere Silsesquioxane (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS¹) auf ihre Eigenschaften hin untersucht.

¹ Markenname der Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, USA

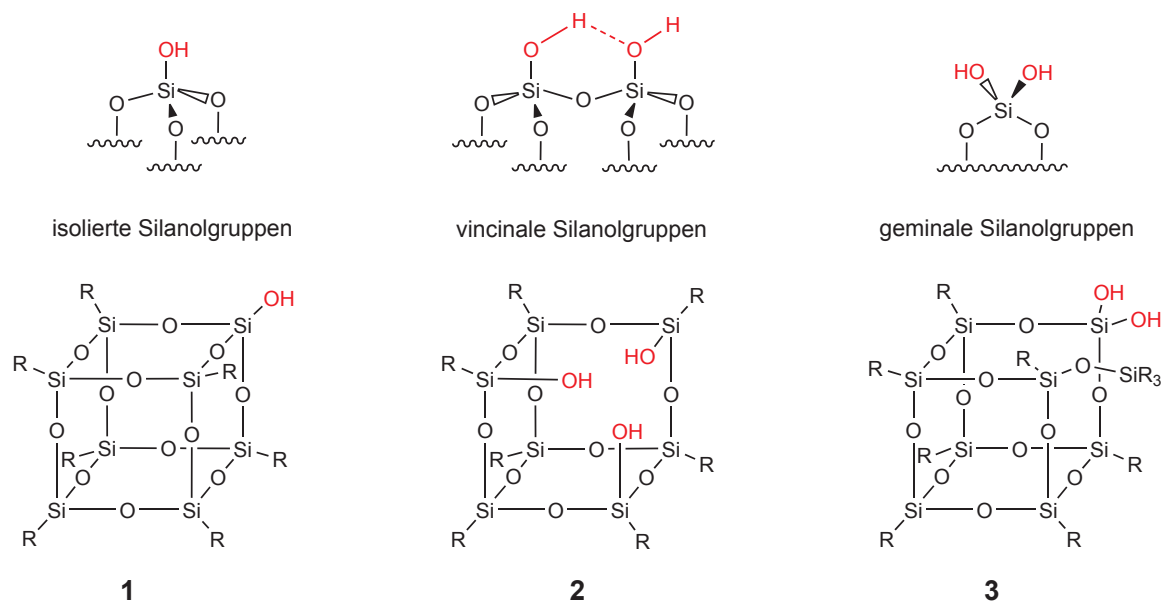


Abbildung 2.2: Oben: Isolierte, vincinale und geminale Silanolgruppen, wie sie auf SiO_2 -Tägermaterialien vorkommen. Unten: Beispiele für die ihnen entsprechenden molekularen Modelle (Silsesquioxane).

Es zeigte sich, dass gerade POSS die Umgebung der unterschiedlichen Silanolgruppen am besten nachahmen können, zumal die pK_s -Werte ($\equiv\text{SiOH}$) denen von Kieselgel sehr ähnlich sind.^[130] Silsesquioxane sind Siloxane mit der allgemeinen Summenformel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. Dabei wird jedes Silizium-Atom [„Sil(a)-“] von durchschnittlich eineinhalb [„-sesqui-“] Sauerstoff-Atomen [„-ox(a)-“] und einem Kohlenwasserstoff-Rest [„-an-“] umgeben. Stöchiometrisch reihen sie sich zwischen Siliziumdioxid $(\text{SiO}_2)_n$ und den Silikonen $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ ein.^[131] Ihre Synthese erfolgt in den meisten Fällen durch hydrolytische Kondensation von trifunktionellen Silanen R-SiX_3 (X = Halogen, Alkoxid) und führt in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, pH-Wert, Monomerkonzentration, Temperatur) zu einer Vielzahl verschiedener Produkte. Grundsätzlich unterscheidet man innerhalb der Substanzklasse der Silsesquioxane Polymere wie den Leitertyp (A) und käfigartige oligomere Silsesquioxane (B-E), die in Käfiggrößen bis $n = 18$ vorkommen (siehe Abbildung 2.3). Die mit Abstand bedeutendste Struktur ist die Würfel-Form (C) mit acht Siliziumatomen an den Ecken des Kubus. Sie wird gewöhnlich als T_8 -Würfel (T_n für n Trifunktionelle Si-Fragmente) bezeichnet und zur Vereinfachung oft mit O-Si-O-Bindungswinkeln von 90° gezeichnet (D). Als Substituenten R kommen Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-,

Alkoxy- und Aryl-Reste in Frage. Silsesquioxane wurden 1872 zuerst von A. Ladenburg synthetisiert, aber fälschlicherweise für monomere Silikonsäuren gehalten und im Zuge der Suche nach Silizium-analogen Carbonsäuren konsequent weiter erforscht.^[132, 133]

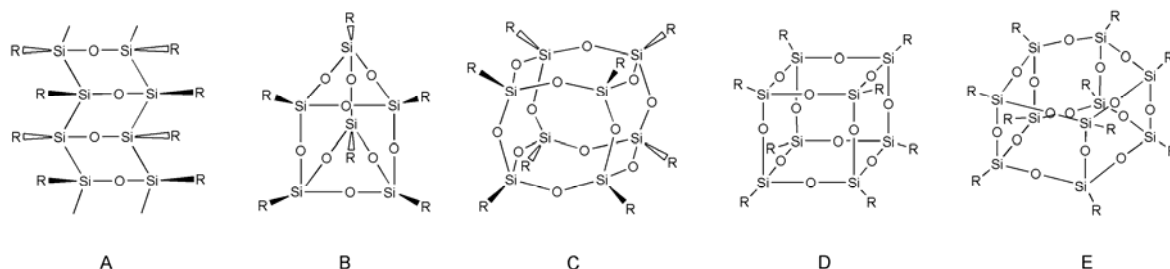
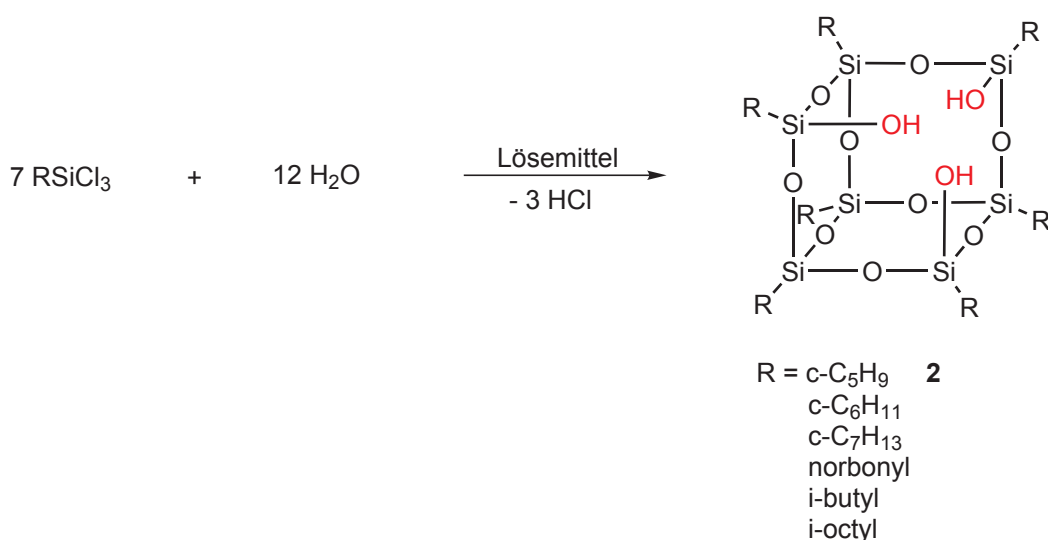


Abbildung 2.3: Silsesquioxane der empirischen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$: Leitertyp (A), Prisma (B), T_8 -Würfel (C), vereinfachte Darstellung des T_8 -Würfels (D), pentagonales Prisma (E).

Untersuchungen von F. L. Kipping über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen dreifach funktionalisierter Silane ergaben, dass Polykondensation zu sehr komplexen Mischungen führt.^[134] Erst in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts gelang es schließlich J. F. Brown und L. H. Vogt Silsesquioxane auf eine kontrollierte Art und Weise darzustellen.^[135, 136] Nachdem Silsesquioxane fast in Vergessenheit geraten waren, entdeckte sie schließlich F. J. Feher 1986 wieder und entwickelte neue Syntheserouten und Derivate.^[137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163] So wurden in den letzten beiden Jahrzehnten viele unterschiedliche POSS-Käfige synthetisiert, strukturell aufklärt und derivatisiert.^[164] Diese beeindruckenden Ergebnisse wurden unter anderem durch die Fortschritte in der Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse ermöglicht.

Besonders interessant sind unvollständig kondensierte T_8 -Würfel, denen ein Siliziumatom fehlt. Sie werden als Zwischenprodukte bei der Synthese vollständig kondensierter Silsesquioxane aus Alkyl-Trichlorsilanen gebildet. Insbesondere F. J. Feher et al.^[145, 161] und T. Maschmeyer et al.^[165] haben in den letzten Jahren dazu beigetragen, die Synthesezeit für das Cyclopentyl-Silsesquioxan-triol **2** von 36 Monaten auf zwei Tage zu reduzieren (Schema 2.11).



Schema 2.11: Synthese von unvollständig kondensierten Silsesquioxan T_8 -Würfeln durch Polykondensation von Trichlorsilan-Derivaten.

Im Gegensatz dazu liegt die Synthesezeit für das Cyclohexyl-Derivat weiterhin bei drei Jahren. Allerdings kann während dieser Zeit schon „zwischengeerntet“ werden, was die Ansatzgrößen von mehr als 15 Litern sinnvoll erscheinen lässt.^[161] Aufgrund ihrer besseren Kristallisationseigenschaften im Vergleich zu **2**, werden sie gerne für Synthesen verwendet. Trotzdem ist das weitaus kostengünstigere Trisilanol **2** die am intensivsten untersuchte unvollständig kondensierte Silsesquioxanverbindung, und sie wird häufig als Ausgangspunkt von Synthesen gewählt. So lassen sich beispielsweise **1** und **3** durch zwei- bzw. dreistufige Synthesen aus **2** herstellen.^[159, 166, 167]

Neben der offenen Käfigstruktur **2** gibt es noch weitere interessante unvollständig kondensierte Silsesquioxane, wie die in Abbildung 2.4 dargestellten Verbindungen. Weitere offene Käfigstrukturen mit interessanten strukturellen und chemischen Eigenschaften können durch Spaltung von vollständig kondensierten Silsesquioxanen erhalten werden.^[144]

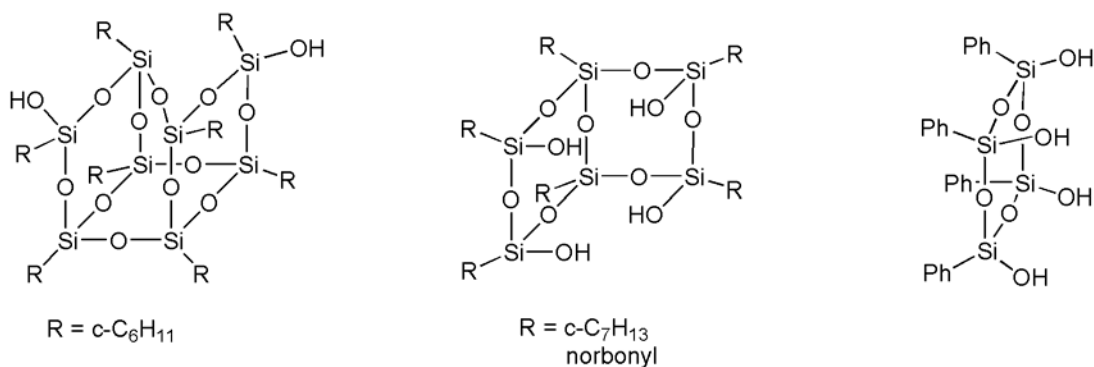


Abbildung 2.4: Eine Auswahl unvollständig kondensierter Silsesquioxane.

Außer für die Modellierung von SiO_2 -Oberflächenstrukturen sind Silsesquioxane in anderem Zusammenhang interessant: Es besteht ein großer Bedarf an neuen Materialien mit Eigenschaften, die zwischen denen von bekannten Werkstoffen liegen, wie z.B. glasfaserverstärkte Kunststoffe oder Carbonfasern. Die Größe des T_8 -Kubus' beträgt ca. 1 nm und gilt so als die kleinste Untereinheit von SiO_2 .^[168, 169] Durch geschickte Wahl der organischen Reste kann er mit organischen Substanzen co-polymerisiert werden und die Eigenschaften des neuen Kunststoffes nachhaltig beeinflussen. Auch die gezielte Funktionalisierung nur eines Restes kann zur selektiven Verknüpfung mit organischen Reagenzien führen, die dann zu anorganisch-organischen Kompositen weiterverarbeitet werden.^[168] Die großen Anwendungsperspektiven für verschiedenste Silsesquioxane ist auch der chemischen Industrie nicht verborgen geblieben, und so haben sich Unternehmen wie beispielsweise HYBRID PLASTICS, die ein sehr großes Sortiment an verschiedensten Silsesquioxanen führen, auf diesen Bereich spezialisiert.

Mittlerweile nehmen Silsesquioxane auch in der Katalysatorforschung sowie in der Katalyse selbst eine besondere Stellung ein, wie aktuelle Veröffentlichungen zeigen.^[129, 169, 170, 171] Vor allem seitdem bekannt ist, dass die Strukturen des unvollständig kondensierten Trisilanol **2** bzw. das Cyclohexyl-Derivats große geometrische Ähnlichkeit mit den polymorphen Kristallstrukturen von β -Cristobalit und β -Tridymit haben, ist das Interesse stark gestiegen. Als realistische Modelle wurden sie bereits mit einer großen Anzahl von Haupt- und Nebengruppenelementen erfolgreich umgesetzt.^[145, 172, 173, 174, 175]

Für die Synthese von Hetero- bzw. Metall-Silsesquioxanen stehen im

Wesentlichen fünf Syntheserouten zur Verfügung:

1. Reaktion von SiOH-Gruppen mit Metall-Alkyl-Komplexen:



2. Metathese von SiOH-Gruppen mit Metall-Alkoxiden oder Metall-Amid-Komplexen:



3. Basenassistierte (z.B. Triethylamin) Reaktion von SiOH-Gruppen mit aktiven Metallhalogeniden



4. Reaktion von Me₄Sb-substituierten Silsesquioxanen mit Metallhalogeniden



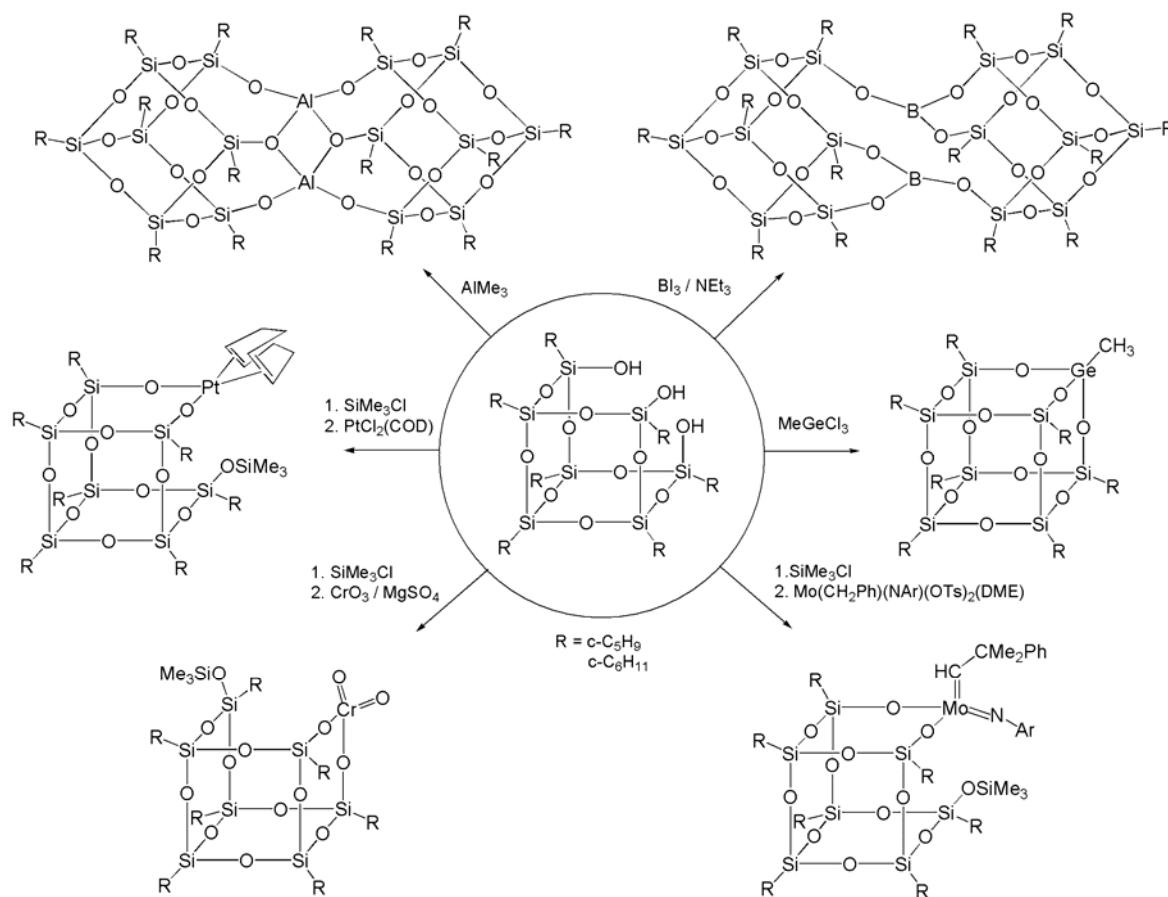
5. Reaktion der TI-Salze von Silsesquioxanen mit Metallhalogeniden:



Es kann hier nur ein kleiner Überblick über die stetig wachsende Zahl von Heterosilsesquioxan-Verbindungen gegeben werden. Daher sind in Schema 2.12 lediglich einige exemplarische Beispiele für Reaktionen von **2** mit Haupt- und Nebengruppenelement-Verbindungen aufgeführt. Einen guten Einblick in den aktuellen Stand der Forschung gibt der Übersichtsartikel von F. Lorenz und F. T. Edelmann aus dem Jahr 2005.^[175]

Die Synthese von Heterosilsesquioxanen wurde vor allem von F. J. Feher et al. intensiv untersucht. Sie konnten in vielen Reaktionen von Haupt- und Nebengruppenverbindungen mit dem Trisilanol **2** den Käfig schließen („corner-capping“-Reaktion). Da gerade die vincinalen Silanolgruppen von Silikaoberflächen

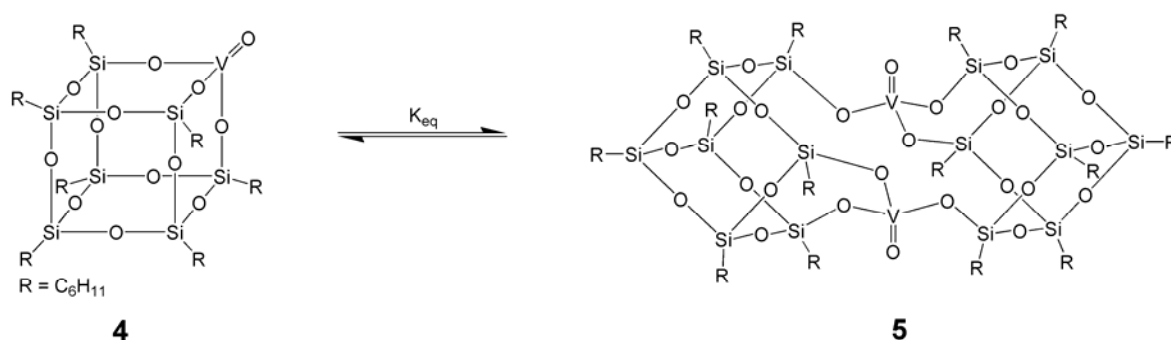
durch die offene Käfigverbindung **2** gut repräsentiert werden, besteht ein besonderes Interesse daran, den Käfig mit hochvalenten Übergangsmetallverbindungen zu schließen.



Schema 2.12: Beispiele für die Synthese von Hetero- bzw. Metallasilsesquioxanen.^[172, 175, 176, 177]

Die so erhaltenen Metallasilsesquioxane können im Fall von Vanadium als Modelle von „dreibeinigen“, (potentiell aktiven) Oberflächenspezies angesehen werden und in Lösung auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Wiederum waren es F.J. Feher et al., denen es 1991 gelang, die erste Vanadium(V)-oxo-Silsesquioxan-Verbindung über eine corner-capping-Reaktion zu synthetisieren. Allerdings konnte die Verbindung nicht isoliert werden.^[178] Stattdessen kristallisierte aus CH_2Cl_2 das farblose dimere Vanadium(V)-Silsesquioxan $[(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{VO}]_2$, **5**, von dem auch die Kristallstruktur bestimmt wurde (siehe Schema 2.13). Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte herausgefunden werden, dass das Dimer **5** in Lösung teilweise dissoziiert und im Gleichgewicht mit seinem Monomer **4** vorliegt.^[178] ^{51}V -NMR - Untersuchungen und ein Vergleich mit

der strukturell verwandten Verbindung $(\text{Ph}_3\text{SiO})_3\text{VO}$ legen nahe, dass die relative Instabilität des Monomers **4** durch die zu geringe Stärke der π -Bindungen zwischen dem Vanadiumion und den Sauerstoffatomen des Silsesquioxan-Gerüsts verursacht wird. Bei niedrigen Konzentrationen ($< 0,01 \text{ M}$) und höheren Temperaturen ($> 25^\circ \text{C}$) ist **4** die in Lösung dominierende Verbindung. Durch Erhitzen einer Lösung von **5** auf 110°C und nachfolgendes sehr schnelles Abkühlen in einem Trockeneis/Aceton-Bad erreicht man ebenfalls einen erhöhten Anteil des Monomers.^[173] Eine weitere Besonderheit des Vanadatesters **5** ist die ungewöhnliche, sehr gute Löslichkeit in vielen organischen Solventien wie Benzol, Ether, THF, Chloroform, Hexan, etc. Seine Kristallisation gelingt erst, wenn Spuren von Dichlormethan zugesetzt werden, welches die Löslichkeit des Oligometallasilsesquioxans um mehr als zwei Größenordnungen verringert.^[178] Reaktivitätsstudien zur Eignung von **4** und **5** als Oxidationskatalysator verliefen enttäuschend. Selbst drastische Bedingungen ($T > 250^\circ \text{C}$) führten nicht zu einer Reaktion gegenüber Norbornen, CO, α -Methylstyrol oder Triphenylphosphin.^[178]



Schema 2.13: Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Verbindung $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{VO}]$.

Gibt man jedoch AlMe_3 zu einer Lösung von **4** in Benzol, initiiert diese Mischung unbekannter Zusammensetzung die Polymerisation von Ethylen.^[172, 173]

K. Wada et al. entdeckten 1998 die katalytische Aktivität von **4** bzw. **5** bei der Photooxidation gegenüber Cyclohexan mit O_2 .^[179, 180] Analoge Versuche mit Benzol zeigten dagegen nur sehr geringe Spuren von Oxidationsprodukten (Phenol).

Trotz der stark gestiegenen Anzahl an Heterosilsesquioxanen und dem großen Interesse, die Reaktionsmechanismen von Oxidationsprozessen wie der ODH, in denen Vanadium(V)-oxide eine entscheidende Rolle spielen, besser zu verstehen,

ist es in den vergangenen 15 Jahren nicht gelungen, weitere Vanadium-Silsesquioxane zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Von Interesse sind vor allem Verbindungen, in denen die Träger von Vanadiumoxo-Einheiten an isolierten und geminalen Silanolgruppen modelliert werden, um den Einfluss des Trägermaterials besser zu verstehen. R. Duchateau et al. synthetisierten und untersuchten unlängst Silsesquioxane mit geminalen Silanol-Funktionen, die ähnliche strukturelle und chemische Eigenschaften wie die geminalen Silanolgruppen auf Silikaoberflächen aufweisen (Abbildung 2.5).^[166] Es bietet sich daher an, **6** in der Synthese neuer Vandium-Silsesquioxane einzusetzen.

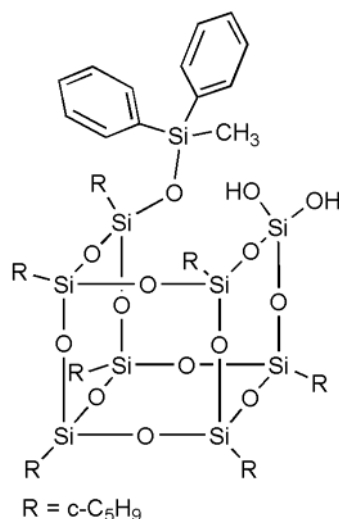
**6**

Abbildung 2.5: Silsesquioxan mit geminalen Silanolfunktionen.^[166]

2.2. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit zwei verschiedenen Methoden für die mechanistische Untersuchung von Oxidationsreaktionen. Zum einen sollte mit Hilfe der Matrixisolationstechnik das Reaktionsverhalten von Permanganylchlorid gegenüber Allen untersucht werden. Zum anderen sollten neue Vanadiumsilsesquioxan-Komplexe als Modellverbindungen für die bei der oxidativen Dehydrogenierung vermuteten aktiven Spezies synthetisiert werden. In beiden Fällen handelt es sich um zwei der wichtigsten Übergangmetalle innerhalb der Oxidationschemie. Während Vanadium eine zentrale Rolle bei der C-H-Aktivierung spielt, liegt die Bedeutung von Mangan-Verbindungen vor allem in der Oxyfunktionalisierung von Olefinen. Gerade bei der Entwicklungen neuer selektiver und hoch effizienter Katalysatoren spielen die beiden Elemente eine zentrale Rolle. Als weiteres Hilfsmittel sollen quantenmechanische Rechnungen eingesetzt werden um die mechanistischen Untersuchungen zu unterstützen.

3. Methoden

3.1. Matrixisolationsspektroskopie

Der Begriff Matrix (spätlat. matrix: Gebärmutter, gebären) bezeichnet im Allgemeinen etwas, das andere Dinge umgibt oder eine abstrakte Struktur, innerhalb derer etwas angeordnet ist.^[181] Im Fall der Matrixisolationsspektroskopie werden reaktive Moleküle oder Zwischenstufen in ein Wirtsgitter, das häufig durch Edelgase (Neon, Argon, Krypton, Xenon) oder Stickstoff gebildet wird, eingebettet. Das Verhältnis von Wirtsgitteratomen zu eingebetteten Molekülen liegt dabei meistens bei 1000:1 (Edelgas : Edukt), so dass die eingebetteten Spezies quasi vollkommen isoliert vorliegen (siehe Abbildung 3.1). Dazu wird ein Trägermaterial (z.B. ein Cs- oder KBr-Kristall) in einer Matrixanlage stark abgekühlt (in Abhängigkeit des verwendeten matrixbildenden Gases auf 4 – 20 K).^[182, 183] Um ein möglichst reines Wirtsgitter zu erzeugen und um die Wärmeübertragung zwischen der gekühlten Probe und der restlichen Apparatur zu minimieren, wird in einem Ultrahochvakuum ($>10^{-6}$ mbar) gearbeitet.^[184]

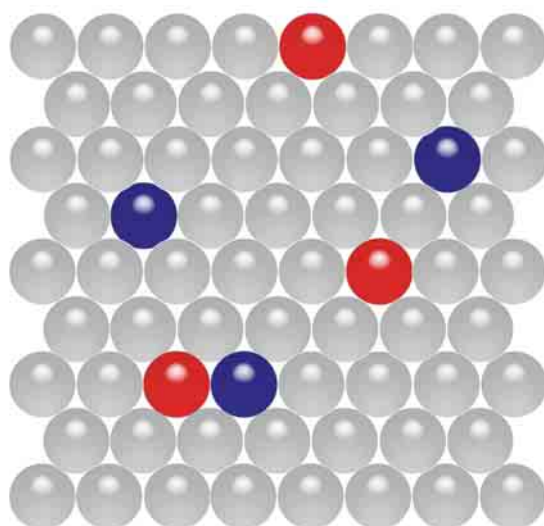


Abbildung 3.1: Zwei unterschiedliche Moleküle (rot/blau) sind in einem Matrixgitter (grau) isoliert.

Mit Hilfe von Infrarot-, Ultraviolett-, Raman-, Mößbauer-, ESR- (Elektronenspinresonanz) und EXAFS- (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Spektroskopie können die eingebetteten Moleküle untersucht werden.^[184] Die Matrixisolationsspektroskopie wurde in den 50er Jahren von G. C. Pimentel et al. bzw. I. Norman und G. Porter unabhängig von einander entwickelt und ist seitdem weiter optimiert worden.^[21, 22] Durch die Isolation von reaktiven Molekülen in einer Inertgas-Matrix werden mehrere Effekte erreicht. Die gebildete Matrix weist eine hohe Stabilität auf und verhindert die Diffusion der eingebetteten Moleküle, wodurch bimolekulare Folgereaktionen verhindert werden. So lassen sich reaktive Spezies in der klaren, über einen weiten Frequenzbereich durchlässigen Matrix spektroskopisch untersuchen. Bei der Messung von Raman- und Infrarot-Spektren zeigen diese sehr scharfe Banden, die mit Gasphasenspektren vergleichbar sind, weil die Rotation der Moleküle (mit Ausnahme von Wasser) unterbunden ist. Somit steigt die Nachweisempfindlichkeit stark an, da reine Schwingungsspektren aufgenommen werden können. Obwohl nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem Wirtsgitter und der eingebetteten Spezies bestehen, führen sie dennoch zu einer Verschiebung der Banden, dem so genannten *Matrixshift*. Dieser liegt für Argon im Bereich von $\pm 5\%$. Gelegentlich lassen sich auch *Matrix-Splitting*- (Aufspaltung von Banden zu Multipletts) oder *Matrixside-Effekte* (Verbreiterung von Banden) beobachten. Die Kopplung von niederenergetischen Gitterschwingungen des Wirtsgitters mit Molekülschwingungen der eingebetteten Spezies bzw. die unterschiedliche Besetzung von Gitterplätzen der untersuchten Spezies sind für diese Effekte verantwortlich. Sie verschwindet häufig durch kurzes Erwärmen der Matrix knapp unterhalb der Sublimationstemperatur des Wirtsgitters (ca. 30 K bei Argon). Die eingebetteten Moleküle wechseln dabei auf bevorzugte einheitliche Gitterplätze. Reaktive Zwischenstufen haben häufig eine sehr kurze Lebensdauer (10^{-8} bis 10^{-12} s) und müssen daher aus den in der Matrix eingebetteten Edukten bzw. Vorläufern z.B. durch photolytische Anregung *in situ* generiert werden. Auch durch pyrolytische Zersetzung von Precursoren in einem Ofen können reaktive Moleküle generiert und in eine Matrix eingebaut werden. Durch Verwendung von z.B. CO, CO₂, O₂, CH₄ oder SF₆ als Wirtsgitter,^[185] die mit der eingebetteten Spezies bewusst stark wechselwirken, spontan oder durch Anregung reagieren, können

ebenfalls reaktive Spezies generiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde Argon als Wirtsgitter verwendet. Die untersuchten Spezies wurden photolytisch erzeugt und mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht.

3.2. Dichtefunktional-Methoden

3.2.1. Einführung

Kurz nach der bahnbrechenden Veröffentlichung der Schrödingergleichung 1926^[186], die als der Beginn der modernen Quantenmechanik angesehen werden kann, entwickelten L. H. Thomas^[187] und E. Fermi^[188] eine Theorie, die seinerzeit nur wenig Beachtung fand.^[189] Sie beschreibt die elektronische Struktur eines Systems mit Hilfe eines nicht interagierenden Elektronengases und zeigt bei ihrer Anwendung große Fehler. So existieren z.B. keine Moleküle, da Bindungen nicht vorhergesagt werden.^[190] Walter Kohn griff das Konzept auf und publizierte 1964 zusammen mit Pierre Hohenberg unter dem Titel "Inhomogeneous Electron Gas" die theoretische Basis und den konzeptionellen Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Form der Hohenberg-Kohn-Theoreme.^[191] Im folgenden Jahr stellte er, in Anlehnung an das Hartree-Fock-Verfahren, mit den selbstkonsistenten „Kohn-Sham-Gleichungen“ ein geeignetes Lösungsverfahren vor.^[192] 1968 begann John A. Pople mit der Entwicklung des quantenmechanischen Computerprogramms Gaussian, das 1970 in der ersten Version erschien und in der Lage war *ab initio* Berechnungen durchzuführen.^[193] Damit legte er den Grundstein für die Entwicklung der Computerchemie und machte sie einem breiten Anwenderkreis interessierter Chemiker und Physiker zugänglich.

1998 erhielten Walter Kohn, für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie, und John A. Pople, für die Entwicklung von Computer-Methoden in der Quantenchemie, den Nobelpreis in Chemie.

3.2.2. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die quantenmechanische Beschreibung von nicht relativistischen elektronischen Systemen erfolgt in der Regel mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung von N interagierenden Elektronen in einem externen elektrostatischen Feld, wie z.B. das von Atomkernen (Coulomb-Potential). Häufig (und so auch im Folgenden) werden die Atomkerne als stationär betrachtet, da sie sich viel langsamer als Elektronen bewegen und der Hamilton-Operator \hat{H} dadurch vereinfacht wird (Born-Oppenheimer-Näherung). Schon für kleine Atome und Moleküle werden die (Näherungs-) Lösungen der Vielteilchen-Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots)$ mit Hilfe von Methoden, wie z.B. der Hartree-Fock Theorie, sehr kompliziert und erfordern eine hohe Rechenkapazität, da für jedes Elektron $3N$ -Raumvariablen (bzw. $4N$ -Variablen inklusive Elektronenspin) berücksichtigt werden müssen. Im Gegensatz dazu ist die Dichtefunktionaltheorie eine prinzipiell exakte Theorie der elektronischen Struktur des Grundzustandes basierend auf der Verteilung der Elektronendichte $n(r)$, die lediglich von 3 Raumvariablen abhängt.^[194] Für ein N -Elektronensystem ist sie definiert durch das Quadrat der Wellenfunktion, integriert über $N-1$ Elektronenkoordinaten (r_i) und N Spinkoordinaten (s_i):

$$n(r_1) = N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1, dx_2, dx_3 \dots, dx_N . \quad [3.1]$$

Das grundlegende Hohenberg-Kohn Theorem besagt, dass die Elektronendichte des (nicht entarteten) Grundzustandes das externe Potential $v(r)$ (bis auf eine additive Konstante) und damit auch den Hamilton-Operator eindeutig bestimmt. Somit sind alle Eigenschaften des Systems als Erwartungswerte entsprechender Operatoren gegeben. Die Grundzustandswellenfunktion ist also ein eindeutiges Funktional der Grundzustands-Elektronendichte: $\Psi_0 = \Psi[n_0]$.

Die Grundzustandsenergie E_0 und die Grundzustands-Elektronendichte $n_0(r)$ für ein gegebenes externes Potential $v(r)$ kann durch Anwendung des Variationsprinzips erhalten werden. D.h. auch die Energie ist ein Funktional der Dichte, $E_v[n(r)]$, und E_0 wird eindeutig durch $n_0(r)$ bestimmt. Jedes von $n_0(r)$ verschiedene $n(r)$ liefert eine höhere Gesamtenergie und die Übereinstimmung ist nur für $n(r) = n_0(r)$ gegeben (2. Hohenberg-Kohn Theorem):

$$E_0 = E_v[n_0(r)] \leq E_v[n(r)] \quad [3.2]$$

Die Suche nach E_0 wird stark vereinfacht wenn die Gesamtenergie in einzelne Terme aufgespalten wird:

$$E[n(r)] = T_S[n(r)] + E_{ext}[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad [3.3]$$

mit

$$E_{ext}[n] = e \int d^3r v_{ext}(r) n(r) \quad [3.4]$$

und

$$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad [3.5]$$

$T_S[n]$ ist die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Systems, $E_{ext}[n]$ bezeichnet das externe Potential, $E_H[n]$ beschreibt die elektrostatische Abstoßungsenergie wie sie auch in den Hartree-Fock-Gleichungen anzutreffen ist und $E_{xc}[n]$ beinhaltet die rein quantenmechanische Austausch- und Korrelationsenergie sowie die Differenz zur wahren kinetischen Energie ($T[n(r)] - T_0[n(r)]$). Die Variationsableitung mit der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl,

$$\delta [E[n(r)] - \mu \int d^3r n(r)] = 0, \quad [3.6]$$

die mit dem Lagrange-Parameter μ hergeleitet wird und das chemische Potential des Systems darstellt, führt zur Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) - \mu = 0 \quad [3.7]$$

mit dem Hartree-Potential

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad [3.8]$$

und dem Austausch-Korrelationspotential

$$v_H(r) = e^2 \int d^3 r' \frac{n(r')}{|r - r'|} . \quad [3.9]$$

Betrachtet man ein wechselwirkungsfreies Elektronengas mit derselben Dichte, das sich in einem Potential v_{eff} befindet, dann vereinfacht sich Gleichung [3.6] aufgrund des fehlenden Hartree- und Austausch-Korrelations-Terms zu:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + v_{eff}(r) - \mu = 0 . \quad [3.10]$$

Da sowohl die kinetische Energie (v. Weizäcker 1937^[195]) als auch die Wechselwirkungsenergie mit einem externen Potential bekannt ist (Thomas-Fermi Theorie), lässt sich das System vollständig durch eine Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen $\phi_i(r)$, den Kohn-Sham-Orbitalen, beschreiben. Die zugehörige Dichte $n(r)$ ist die Summe über i Orbitale mit der Besetzungszahl f_i :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 . \quad [3.11]$$

Die Kohn-Sham-Orbitale sind Lösungen der Einteilchen-Schrödingergleichung [3.12] und das effektive Einteilchenpotential v_{eff} ist durch die Dichte $n(r)$ eindeutig bestimmt (Gültigkeit des Hohenberg-Kohn-Theorems).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad [3.12]$$

Man findet für Gleichung [3.6] in gleicher Weise eine Lösung, wenn das effektive Einteilchenpotential v_{eff} wie folgt definiert wird:

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(r')}{|r - r'|} + v_{xc}(r) . \quad [3.13]$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen ([3.11] – [3.13]) ersetzen das Problem der Minimierung von $E[n]$ durch das selbstkonsistente Lösen der Einteilchen-

Schrödingergleichung für ein nichtinteragierendes System (SCF-Methode, self consistend field). Der iterative Lösungsansatz ist analog zur Hartree-Fock-Methode^[196] und unterscheidet sich im wesentlichen durch den Austausch-Korrelationsterm, der in die Kohn-Sham-Gleichungen integriert ist.

Im Allgemeinen startet der SCF-Zyklus in einem ersten Schritt mit dem „Erraten“ einer Dichtematrix („initial guess“), aufgrund der Extrapolation von Atomdichten. Als nächstes wird das korrespondierende Potential v_{eff} bestimmt und die Differentialgleichung [3.12] für ϕ_i gelöst. Hieraus lässt sich eine neue Dichtematrix bestimmen, und das Verfahren beginnt von neuem. Es wird so lange fortgeführt bis definierte Konvergenzkriterien erfüllt sind. Gängige Kriterien sind vor allem die Energie, die Dichte oder Werte, die sich als Observablen aus den zuvor genannten ergeben.

Ist eine konvergente Lösung n_0 gefunden, kann die Grundzustandsenergie E_0 nach Gleichung [3.14] bestimmt werden.

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} - \int v_{\text{xc}}(r)n_0(r)d^3r + E_{\text{xc}}[n_0] \quad [3.14]$$

Das exakte effektive Einpartikelpotential $v_{\text{eff}}(r)$ der Kohn-Sham-Gleichung [3.12] kann als eindeutiges, fiktives externes Potential betrachtet werden, das für nichtinteragierende Teilchen zur gleichen physikalischen Dichte $n(r)$ führt wie das der interagierenden Elektronen im physikalischen externen Potential $v(r)$. Wenn die physikalische Dichte $n(r)$ z.B. durch Experimente oder exakte quantenmechanische Berechnungen bekannt ist, so kann $v_{\text{eff}}(r)$ und daraus resultierend auch $v_{\text{xc}}(r)$ unmittelbar und exakt bestimmt werden.^[197] Die Energie des höchstbesetzten Orbitals ε_i entspricht nur in diesem Fall dem Negativen der Ionisationsenergie und die Energie des darauf folgenden, nächst höheren Zustands, dem Negativen der Elektronenaffinität des Systems.^[198] In allen anderen Fällen ist das Austausch-Korrelations-Potential nicht unmittelbar zugänglich, und es muss eine geeignete Näherung gefunden werden, die das Verhalten des inhomogenen Elektronengases für beliebige Systeme korrekt beschreibt. Bisher ist dies nicht gelungen, und es gibt stattdessen verschiedene Ansätze für unterschiedliche Probleme wie z.B. die lokale Dichtenäherung, die gute Ergebnisse in der Festkörperphysik erzielt.

3.2.2.1. Das Austausch-Korrelations-Potential

Durch die Einführung der Kohn-Sham-Gleichungen verlagert sich also das Problem des Vielelektronensystems auf den Austausch-Korrelationsterm, so lange die Annahme erfüllt ist, dass ein wechselwirkungsfreies System mit gleicher Teilchenzahl existiert. Die beste Lösung der Dichtefunktional-Gleichungen gibt immer nur die Qualität der Näherung von E_{xc} wieder, und es existiert keine Möglichkeit die Genauigkeit der Rechnungen systematisch zu verbessern.^[199] Allerdings wurden seit der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie eine Vielzahl von Funktionalen für die unterschiedlichsten Anwendungen bzw. Probleme entwickelt, die in der Lage sind, sehr gute Lösungen zu liefern. In fast allen Näherungsverfahren wird E_{xc} in einen reinen Austausch- und einen Korrelationsterm aufgeteilt ([3.15]).

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad [3.15]$$

Das einfachste Näherungsverfahren, die Lokale-Dichte-Näherung (LDA: Local Density Approximation), hat die Form:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(r)) \quad [3.16]$$

ε_{xc}^{LDA} ist die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases der Dichte n . D.h. es wird davon ausgegangen, dass ein langsames in der Dichte variierendes Elektronengas lokal durch das Verhalten eines homogenen Elektronengases gleicher, konstanter Dichte beschrieben werden kann. Für spinpolarisierte Systeme ist die Lokale-Spindichte-Näherung (LSDA, Local Spin Density Approximation) geeigneter:

$$E_{xc}^{LSDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}(n \uparrow(r), n \downarrow(r)) . \quad [3.17]$$

$\varepsilon_{xc}^{LSDA}(n \uparrow(r), n \downarrow(r))$ ist hier die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen spinpolarisierten Elektronengases der Dichten $n \uparrow$ und $n \downarrow$ für Spin \uparrow bzw. Spin \downarrow . Für „closed-shell“-Systeme ist LSDA gleich LDA.

Der Austauschterm für ein homogenes Elektronengas lautet nach der Dirac-Formel:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r n(r)^{\frac{4}{3}} \quad [3.18]$$

bzw.

$$E_x^{LSDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r \left(n_{\uparrow}(r)^{\frac{4}{3}} + n_{\downarrow}(r)^{\frac{4}{3}} \right) \quad [3.19]$$

für ein homogenes spinpolarisiertes Elektronengas. Die Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases wurde in sehr hoher Genauigkeit für viele verschiedene Dichten mit Hilfe von Monte Carlo Methoden von D. M. Ceperly et al.^[200, 201] bestimmt. S. J. Vosko, L. Wilk und M. Nusair entwickelten eine analytische Interpolationsformel, die in der Lage ist, die numerischen Ergebnisse sehr akkurat wiederzugeben (VWN-Funktional).^[202] Es ist durch einen Parameter sowohl für unpolarisierte als auch für spinpolarisierte Elektronengase anwendbar und wird in Kombination mit LDA bzw. LDSA als SVWN-Funktional (S = Slater Dirac Austauschfunktional) verwendet.^[203, 204] Insbesondere in der Festkörperphysik hat sich die Methode als sehr nützlich erwiesen, da die Eigenschaften von Metallen (Systeme annähernd konstanter Elektronendichte) gut beschrieben werden. Moleküle, also Systeme mit sehr inhomogener Elektronendichteverteilung, zeigen dagegen bei der Berechnung mit diesem Näherungsverfahren große Fehler, wie zu kurze Bindungslängen (overbinding) oder eine Überschätzung der Bindungsstärke.

Auf der Suche nach verbesserten Funktionalen wurde mit der Entwicklung der gradientenkorrigierten Funktionale (GGA, Generalized Gradient Approximation), bei denen die Spindichten jeweils mit einem Gradienten erweitert werden, ein Durchbruch erzielt. Für spinunpolarisierte Systeme haben sie die allgemeine Form:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)). \quad [3.20]$$

Im Gegensatz zur LDA, wo ε_{xc}^{LDA} eindeutig definiert ist, existieren für f viele verschiedene Funktionen. Sie können als Erweiterung des LDA-Funktional für die Austauschenergie, die Korrelationsenergie oder gar andersartig aufgebaut sein und untereinander kombiniert werden. Häufig enthalten sie Parameter, mit denen sie an experimentelle Ergebnisse angepasst wurden. Im Allgemeinen werden die Funktionale nach ihrem Entwickler und Erscheinungsjahr abgekürzt. So setzt sich z.B. das BP86-Funktional aus dem Korrekturterm für die Austauschenergie von Becke aus dem Jahr 1988 (B88 bzw. B in Kombination mit anderen GGA),^[205] der das korrekte asymptotische Verhalten der Elektronendichte beinhaltet, und dem Korrekturterm zur Korrelationsenergie von Perdew aus dem Jahr 1986 (P86) zusammen.^[206, 207] Die Verwendung dieses Funktional führt bei einem relativ geringen Rechenaufwand im Vergleich zu Hybridmethoden, die später besprochen werden, zu einer guten Übereinstimmung mit post-Hartree-Fock-Methoden bei der Bestimmung von thermodynamischen Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.^[208] Es eignet sich daher besonders für die Berechnung von großen Molekülen, bei der es auf einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit ankommt. Weitere bekannte Funktionale sind: PW86 (Perdew, Wang, 1986)^[209], BR (Becke, Roussel)^[210], PW91 (Perdew, Wang, 1991)^[211] oder LYP (Lee, Yang und Parr)^[212, 213]. Letzteres ist ein sehr beliebtes Funktional für die Korrelationsenergie (kein Korrekturterm), das nicht auf die Formel zur Beschreibung des uniformen Elektronengases zurückgreift und dessen Parameter durch Anpassen an die Daten des Heliumatoms bestimmt wurden.

Die Hybridmethode stellt ein weiteres Näherungsverfahren dar, bei dem die exakte Austauschenergie des Hartree-Fock-Modells mit den Dichtefunktionalmethoden verbunden wird. Die exakte Verknüpfung der Austauschenergie im wechselwirkungsfreien System und dem Austausch-Korrelations-Potential im realen System wird durch die *adiabatic connection formula* (ACF)^[214] wiedergeben:

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \quad [3.21]$$

Der Parameter λ erzeugt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Eine grobe Näherung des Integrals, unter der Annahme, dass V_{xc} über den gesamten

Bereich linear ist, liefert das Mittel der Werte seiner Endpunkte:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle \quad [3.22]$$

Wenn $\lambda = 0$ ist, dann liegt ein wechselwirkungsfreies System vor und es gibt keine Korrelationsenergie, nur Austauschenergie. Da die exakte Wellenfunktion in diesem Fall eine Slaterdeterminante von Kohn-Sham-Orbitalen ist, wird die Austauschenergie, vorausgesetzt die Hartree-Fock-Orbitale sind identisch mit den Kohn-Sham-Orbitalen, exakt die gleiche sein, wie bei der Berechnung mit der Hartree-Fock-Methode. Für $\lambda = 1$ ist keine exakte Lösung bekannt. Setzt man die LSDA-Methode als Näherung an, so kommt man zur „Halb und Halb“-Methode.^[215]

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{exakt} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad [3.23]$$

Da die GGA-Methoden bessere Ergebnisse liefern, bietet es sich an, sowohl für den Austausch- als auch für den Korrelationsterm, geeignete Kombinationen aus LSDA (+ exakte Austauschenergie) und Gradientenkorrekturtermen zu wählen. Ein Beispiel stellt die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Becke Drei-Parameter-Hybridmethode (B3)^[216] mit dem Korrelationsfunktional von C. Lee, W. Yang und R. G. Parr (LYP)^[212, 213] dar:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + c_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + c_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN3} + c_c (E_c^{LYP} - E_c^{VWN3}) \quad [3.24]$$

Die Parameter $c_0 = 0,20$, $c_x = 0,72$ und $c_c = 0,81$ wurden durch Anpassung an experimentelle Werte (Ionisierungspotentiale, Protonenaffinitäten, Atomisierungsenergien der Elemente der ersten Periode im G1 Molekülsatz) bestimmt.^[216, 217, 218] Das Verhältnis von exakter Austauschenergie zu LDA Austauschenergie wird mit c_0 eingestellt. Der Anteil der Gradientenkorrektur für den LDA-Austauschterm (B88)^[205] wird mit c_x festgelegt. Das VWN3 Korrelationsfunktional^[202] wird verwendet und kann mit dem LYP-Korrekturfunktional über den Parameter c_c beeinflusst werden.

Die Qualität dieses Näherungsverfahrens wird deutlich, wenn man berücksichtigt, dass Becke ursprünglich mit dem PW91-Funktional arbeitete und beim Wechsel

zu VWN3 und LYP die Koeffizienten nicht ändern musste, um gute Ergebnisse zu erzielen.^[219] Zusammen mit BP86 ist B3LYP derzeit die am häufigsten verwendete (genäherte) DFT-Methode bei der Berechnung von Verbindungen der Übergangsmetalle, da sich gezeigt hat, dass beide Funktionale Strukturen und Bindungsverhältnisse adequat wiedergeben können.

3.2.3. Basissätze

Im Allgemeinen werden Atomorbitale durch Sätze von atomzentrierten Basisfunktionen $\chi_a(r)$ dargestellt, um sie für praktische quantenmechanische Methoden anwendbar zu machen. Der LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atom-Orbitals) wird verwendet, um die unbekannten Molekülorbitale durch Linearkombination von Atomorbitalen, also Basisfunktionen, zu entwickeln. Auch die Basisfunktionen können ihrerseits durch Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt werden, um ihre räumlich Gestalt bzw. Eigenschaften an die realen Verhältnisse besser anzupassen. In der Dichtefunktionaltheorie werden die Kohn-Sham-Orbitale üblicherweise in einem Satz von Basisfunktionen entwickelt (m = Anzahl der Basisfunktionen):

$$\phi_i(r) = \sum_{a=1}^m C_{ia} \chi_a(r) \quad [3.25]$$

Da die genaue Gestalt der Atomorbitale nicht bekannt ist und exakte Lösungen nur für Einteilchenprobleme existieren, passt man sie den Einelektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms an. Dafür kommen überwiegend zwei Arten von Atombasisfunktionen zum Einsatz: Gauss-Funktionen (GTO, Gaussian-Type Orbital) und Slater-Funktionen (STO, Slater-Type Orbital). Sie unterscheiden sich vor allem in der Beschreibung der Wasserstoffatomorbitale und in der mathematischen Handhabung.

$$\chi^{STO} = N_{\zeta,n,l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\nu, \varphi) \quad [3.26]$$

$$\chi^{GTO} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad [3.27]$$

In Gleichung [3.26] ist die Slater-Funktion in Polarkoordinaten dargestellt mit $N_{\zeta,n,l,m}$ als Normierungsfaktor, $Y_{l,m}(\nu, \varphi)$ ist die Kugelflächenfunktion und ζ der elementspezifische Slater-Exponent. Die räumliche Ausdehnung der Gauss-Funktion ([3.27] in kartesischen Koordinaten) wird durch α und die Form (Orbital-Typ) durch die positiven ganzen Zahlen i , j und k bestimmt.

Die Slater-Funktion beschreibt das 1s-Orbital des Wasserstoffs exakt, zeigt eine Spitze am Punkt der Kernposition und fällt mit zunehmendem Abstand von diesem asymptotisch ab. Ihr Nachteil besteht in der aufwendigen Berechnung der Drei- und Vier-Zentren-Integrale. Im Gegensatz dazu erlaubt die Gauss-Funktion eine schnelle und effiziente Berechnung, da das Produkt von zwei Gaussfunktionen wieder eine neue Gaussfunktion mit anderem Ursprung ist, so dass sich das Mehrzentrenintegral auf ein Zweizentrenintegral reduziert. Die Gauss-Funktion zeigt an der Position des Kerns und weit davon entfernt nicht das asymptotische Verhalten der Wasserstoffatomorbitale, sondern stellt eine Gauss-Kurve dar (siehe Abbildung 3.2). Durch Linearkombination von Gauss-Funktionen kann das Verhalten deutlich verbessert und den Slater-Funktionen angenähert werden. Sind die verwendeten Linearkombinationskoeffizienten fest, so führt dies zu kontrahierten Gauss-Funktionen (Contracted Gaussian Type Orbitals, CGTO), die durch einen Satz von Exponenten und Kontraktionskoeffizienten beschrieben werden und sich während der Berechnung nicht verändern dürfen.

In einem Minimal-Basis-Satz wird jedes Atomorbital durch genau eine Basisfunktion beschrieben. STO-3G ist ein solcher Minimal-Basisatz, bei dem durch Linearkombination von drei Gauss-Funktionen eine Slater-Funktion nachgebildet wird.^[220] Basissätze werden im Allgemeinen nach der Anzahl der CGTOs, die für die Bildung der Orbitale verwendet werden, in Single- ζ (1 CGTO), Double- ζ (DZ, 2 CGTO) oder Triple- ζ (TZ, 3 CGTO) unterschieden. Der Dunning-Huzinaga Basis-Satz (D95)^[221] ist ein Double- ζ Basis-Satz, bei dem die Atomorbitale durch eine Linearkombination von zwei verschieden großen Gauss-Funktionen gebildet werden.

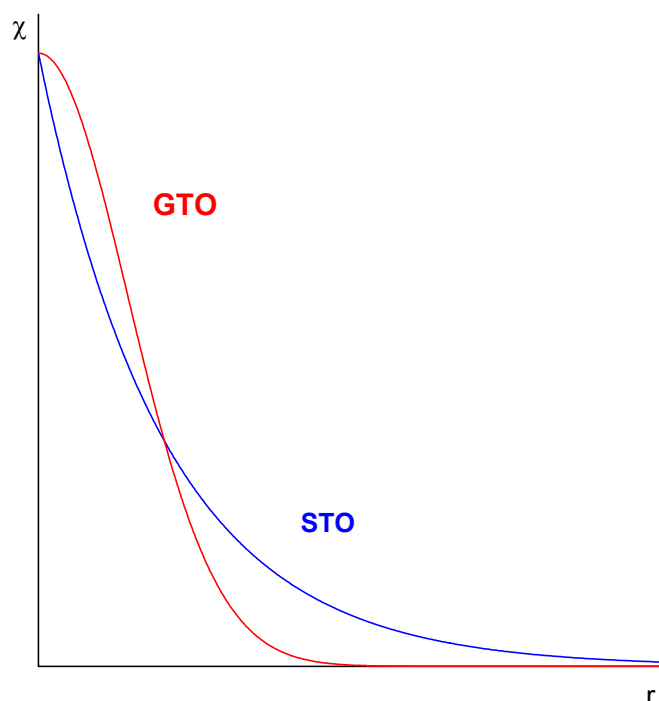


Abbildung 3.2: Darstellung der Slater-Funktion STO (Slater-Type Orbital, rote Kurve) und der Gaussian-Funktion GTO (Gaussian-Type Orbital, blaue Kurve) in Abhängigkeit vom Radius r . Der Ursprung stellt die Position des Atomkerns dar.

Bei Split-Valenz-Basissätzen werden die Atomorbitale in Rumpf- und Valenzorbitale unterteilt, um sie durch eine unterschiedlich große Anzahl von Gauss-Funktionen darzustellen. Um die Flexibilität der Basissätze zu verbessern, können Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden, d.h. es werden Basisfunktionen mit größeren Bahndrehimpulsquantenzahlen l addiert, als den besetzten Orbitalen im Grundzustand entspricht. Beispielsweise erhalten die Elemente der ersten Periode p-Orbitalfunktionen und die der zweiten Periode d-Orbitalfunktionen. Eine weitere Verbesserung der Basissätze wird durch die Einführung diffuser Funktionen erzielt, die einen sehr kleinen Exponenten besitzen und den Elektronen auch in großer Entfernung vom Kern noch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit garantieren. Sinnvoll ist ihre Verwendung vor allem bei Molekülen mit Elektronen, die relativ weit vom Kern entfernt sind, wie z.B. bei Anionen, Systemen in angeregten Zuständen, Carbenen und so weiter.^[219] Von J. A. Pople et al. wurden Split-Valenz-Basissätze entwickelt, zu denen Polarisations- und/oder diffuse Funktionen addiert werden können.^[222, 223, 224]

3.2.3.1. Der Pseudopotential-Basissatz LANL2DZ

Eine beliebte Näherung bei großen Systemen bzw. Molekülen mit schweren Atomen ist der Pseudopotential-Ansatz, bei dem die kernnahen Elektronen durch ein effektives Kernpotential (ECP, Effective Core Potential) repräsentiert werden. Die zugrunde liegende Idee beruht auf der Tatsache, dass bei Elementen ab der dritten Periode des Periodensystems eine große Anzahl von Basisfunktionen für die quantenmechanische Beschreibung der Atomorbitale verwendet und bei sehr schweren Elementen relativistische Effekte zusätzlich berücksichtigt werden müssen, obwohl die Rumpfelektronen die chemische Bindung nur wenig beeinflussen. Daher werden die kernnahen Elektronen durch eine geeignete Funktion modelliert während die Valenzelektronen explizit behandelt werden. Die Berechnungen werden bei gleichzeitiger Berücksichtigung der relativistischen Effekte stark beschleunigt. Der LANL2DZ-Basissatz verwendet ECPs und wurde in dieser Arbeit für die Berechnung von Molekülen, die Vanadium, Mangan, Molybdän und Bismut enthalten, ausgewählt. Es ist ein sehr beliebter Basissatz, der in der Literatur häufig Verwendung findet und sich bei der Untersuchung von Permanganylchlorid-Systemen in Kombination mit dem B3LYP-Funktional bereits bewährt hat.^[79]

Der LANL2DZ-Basissatz ordnet den Elementen der ersten und zweiten Periode den D95V-Basissatz^[221] zu und kombiniert für die Elemente Natrium bis Bismut das Los Alamos ECP mit einem Double- ζ Basis-Satz.^[225, 226, 227]

3.2.3.2. Der Basissatz 6-311G(d)

Die Berücksichtigung aller Elektronen bei der Berechnung von Molekülen mit schweren Atomen führt nicht notwendigerweise zu besseren Ergebnissen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Verwendung des Pseudopotentialbasissatzes LANL2DZ Probleme auftreten können, die bei großen, alle Elektronen berücksichtigenden Basissätzen wie der hier vorgestellte 6-311G(d) Basissatz, nicht zu beobachten sind.^[79] Vergleichende DFT-Untersuchungen von I.

Bytheway und M. W. Wong zeigen, dass der 6-311G(d)-Basissatz im Allgemeinen etwas bessere Ergebnisse bei der Berechnung von anorganischen Verbindungen liefert als der LANL2DZ-Basissatz. Dafür werden aber die Grundschrwingungen von Metalloxo-Verbindungen leicht überschätzt.^[228]

Die Split-Valence Basissätze von J. A. Pople et al. haben die allgemeine Form $k-nlmG$.^[222, 223, 224] Dabei steht das G für Gauss-Funktionen, k gibt die Anzahl der verwendeten Gaussfunktionen zur Beschreibung der kernnahen Elektronen an und n,l,m geben an, wie viele Funktionen für die Valenzelektronen verwendet werden. Polarisations bzw. diffuse Funktionen werden nach dem G angegeben. D.h. der Triple-Split-Valenz 6-311G(d) Basissatz setzt sich aus sechs kontrahierten GTOs für Rumpfelektronen, einer Linearkombination aus drei kontrahierten GTOs für die Valenzelektronen und einer d-Polarisationsfunktion für jedes Atom, abgesehen von Wasserstoff, zusammen. Die drei kontrahierten GTOs für die Valenzelektronen setzen sich aus zwei einzelnen kontrahierten GTOs, die einfachen GTOs entsprechen, sowie einer kontrahierten GTO, die eine Linearkombination von drei einfachen GTOs ist, zusammen.

6-311G spezifiziert den 6-311G-Basissatz für Elemente der ersten Periode, den MacLean-Chandler-Basissatz für Elemente der zweiten Periode,^[222, 229] den Basissatz von J.-P. Blaudeau et al. für Ca bis K,^[230] den alle Elektronen berücksichtigenden Wachters-Hay-Basissatz^[231, 232] mit den Skalierungsfaktoren von Raghavachari und Trucks für die Elemente der ersten Übergangsmetallperiode^[233] und den 6-311G-Basissatz von McGrath, Curtiss und Mitarbeitern für die übrigen Elemente der dritten Periode. [234, 235, 236]

3.2.4. Geometrieoptimierung

Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Potentialfläche eines Moleküls durch die elektronische Energie in Abhängigkeit von der räumlichen Lage der ihm enthaltenden Atome (Kernkoordinaten) beschrieben. Für ein N-atomiges Molekül mit je drei Translations- und Rotationsfreiheitsgraden, wird diese zu einer Funktion von $3N-6$ Kernkoordinaten. Der Ausdruck Potentialfläche leitet sich von der Schrödinger-Gleichung für die Kerne ab, wobei die elektronische

Energie als potentielle Energie eingeht. Die Anordnung der Kernatome in einem Molekül, welches sich bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht befindet, entspricht einem Minimum (stationärer Punkt) auf der Grundzustands-Potentialhyperfläche. In der Regel existieren mehrere solcher lokalen Energieminima. Unterscheiden sich diese nur wenig voneinander (z.B. Isomere), so wird das System mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit beide Positionen auf der Potentialfläche einnehmen. Die niedrigste mögliche Energie, die ein System einnehmen kann, wird als globales Minimum bezeichnet. Stationäre Punkte werden durch das Verschwinden des Gradienten an die Potentialhyperfläche charakterisiert, d.h. alle ersten Ableitungen der Energie nach den $3N-6$ Freiheitsgraden sind Null. Wenn die zweiten Ableitungen der Energie nach den $3N-6$ Freiheitsgraden (die Kraftkonstanten) am stationären Punkt positiv sind, dann handelt es sich um ein Energieminimum. Ist genau eine dieser Kraftkonstanten negativ, so liegt eine Übergangsstruktur (Sattelpunkt) vor, die zwei Minima miteinander verbindet. Die stationären Punkte werden mit Hilfe der Gradientenoptimierungstechnik in einem iterativen Verfahren bestimmt. Ausgehend von einer vorgegebenen Molekülstruktur werden die Energie und der Gradient am Startpunkt auf der Potentialfläche berechnet und die Richtung und Größe des nächsten Schrittes festgelegt. Am diesem Punkt beginnt das Verfahren von neuem und wird solange fortgeführt bis vorgegebene Konvergenzbedingungen, wie z.B. die Größe des Gradienten oder die Änderung der Kernkoordinaten bzw. der Energie, erfüllt sind.

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation führen Atome auch bei 0 Kelvin noch Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus (Nullpunktsschwingungen). Diese werden bei Energieberechnungen (single point Rechnungen) und Geometrieoptimierungen vernachlässigt.

3.2.5. Schwingungsfrequenzanalyse

Voraussetzung für eine Schwingungsfrequenzanalyse ist, dass es sich bei dem betrachteten System um einen stationären Punkt auf der Potentialfläche handelt, d.h. der Gradient muss gleich Null sein. Im Anschluss an eine erfolgreiche

Geometrieoptimierung bringt eine Frequenzanalyse Aufschluss über die Art der erhaltenen Struktur anhand der Anzahl imaginärer Schwingungen i :

- $i = 0$ Minimumstruktur
- $i = 1$ Übergangsstruktur (Sattelpunkt)
- $i > 1$ Sattelpunkt höherer Ordnung

Liegt eine Übergangsstruktur vor, so bedeutet dies, dass genau eine der zweiten Ableitungen der Energie nach den $3N-6$ Atomkoordinaten negativ ist. Sie entspricht der Kraftkonstanten für die Bewegung entlang der Reaktionskoordinaten.

Um die Schwingungsfrequenzen zu berechnen, wird zuerst in harmonischer Näherung die zweite Ableitung der Energie nach den kartesischen Koordinaten bestimmt und in massengewichtete Koordinaten transformiert. Als nächstes werden $3N$ Eigenvektoren und $3N$ Eigenwerte bestimmt und die Translations- und Rotationsbewegungen separiert. Es bleiben $3N-6$ bzw. $3N-5$ (bei linearen Molekülen) Schwingungsmoden, mit deren Hilfe die Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Mit diesen werden nun die Kraftkonstanten, die reduzierten Massen und die Verschiebung der Atomkerne in kartesischen Koordinaten bestimmt.

3.2.6. Übergangszustände und Grundlagen der Thermodynamik

Viele Reaktionsmechanismen sind mit spektroskopischen Methoden nicht aufzuklären. Häufig versagen auch aufwendige physikalische Verfahren. Die Modelle, die entwickelt werden, um die entstehenden Produkte, Effekte oder Stoffeigenschaften zu erklären, beruhen daher meist auf Annahmen. Ein Weg, solche Reaktionsmechanismen aufzuklären, besteht in der quantenmechanischen Untersuchung der Systeme. Entscheidend ist eine möglichst realistische Modellierung des Problems durch die Software und die Wahl eines geeigneten Verfahrens. Um Reaktionsmechanismen aufzuklären, ist es wichtig die Potentialfläche der Reaktion nach Minima und Sattelpunkten erster Ordnung zu

untersuchen. Eine Übergangsstruktur trennt zwei Energieminima über den Weg der minimalen Energie (minimum energy reaction path) voneinander und entspricht einem Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialfläche. Der Begriff ist eng verwandt – jedoch nicht identisch – mit dem Begriff „Übergangszustand“, den von H. Eyring et al. in der Theorie des Übergangszustandes definierten quasi-thermodynamischen Zustand bezeichnet. Ein Übergangszustand entspricht einem Maximum der freien Enthalpie G auf der Reaktionskoordinate, das zwei Energieminima voneinander trennt.^[237] Die Änderung der freien Enthalpie ist gegeben durch die Gibbs-Funktion:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad [3.28]$$

Hierin ist T die Temperatur, ΔS die Entropie eines Moleküls oder Übergangszustandes und ΔH die Änderung der Enthalpie, die sich wie folgt zusammensetzt:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT. \quad [3.29]$$

Δn ist die Änderung der Zahl der Moleküle während der Reaktion und ΔU ist die Änderung der Inneren Energie. Sie ergibt sich aus:

$$\Delta U = \sum (\Delta E + \Delta ZPE + C_v \Delta T). \quad [3.30]$$

C_v ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und ΔZPE ist die Änderung der Nullpunktsschwingungsenergie (Zero Point Energy), die zusammen mit der Änderung der elektronischen Energie die Änderung der Inneren Energie ergeben. Um sie bestimmen zu können, muss $C_v \Delta T$, genauso wie die Entropie, durch die Berechnung der zugehörigen Zustandssummen ermittelt werden. Weil sich der Anteil der Schwingungen an der molekularen Zustandssumme aus den realen ($3N-6$ bzw. $3N-5$ bei linearen Molekülen) Schwingungsmoden mit ihren charakteristischen Schwingungstemperaturen ($\theta_v = h\nu / k_B$; h = Planksches Wirkensquantum, k_B = Boltzmannkonstante) ergibt, müssen die Schwingungsfrequenzen zuvor ermittelt werden.

3.2.7. Analyse der elektronischen Struktur

Durch die quantenmechanische Berechnung eines Systems ist eine Vielzahl seiner Eigenschaften in Form von Observablen durch die Anwendung von Operatoren zugänglich. Oft lassen sich aber chemische und strukturelle Fragestellungen nur durch die Betrachtung der Rechnungsergebnisse in einem anderen (klassischen) Modell beantworten. Daher wurden Methoden entwickelt, mit denen die Wellenfunktion bzw. die Elektronendichte auf die für das jeweilige Modell wichtigen Informationen analysiert wird, um anschließend eine möglichst genaue Repräsentation der quantenmechanischen Ergebnisse in dem gewählten Modell zu ermöglichen. Im Folgenden werden zwei Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt.

3.2.7.1. Das Konzept der Bader - Theorie

Die Methode der „Atome in Molekülen“ (Atoms in Molecules, AIM) wurde von Richard F. W. Bader^[238, 239] entwickelt und kann unter anderem dazu verwendet werden, chemische Bindungen zu visualisieren. Ausgangspunkt ist die Elektronendichte eines Systems, welche bereits im Zusammenhang mit der Dichtefunktionaltheorie erläutert wurde und die für ein N-Elektronen-System als Integral der quadrierten Wellenfunktion über $N-1$ Elektronenkoordinaten und N Spinkoordinaten definiert ist:

$$n(r_1) = N \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1, dx_2, dx_3, \dots, dx_N. \quad [3.31]$$

Die Elektronendichte ist eine Funktion von drei Raumvariablen. Das Integral von $n(r)$ über einen Raumbereich gibt die mittlere Anzahl der Elektronen in diesem an. Die topologische Analyse der Elektronendichte eines Systems zeigt in den meisten Fällen ausschließlich lokale Maxima an den Positionen der Atomkerne, da sie in der Regel die einzigen Quellen positiver Ladungen sind. Daher werden sie als Attraktoren der Elektronendichte bezeichnet und stellen kritische Punkte dar.

Es gibt noch weitere kritische Punkte, deren partielle Ableitungen der Elektronendichte nach den drei Raumrichtungen Null sind. Sie werden durch die Eigenschaften der symmetrischen Hess-Matrix, aus deren Diagonalisierung sich die zweiten Ableitungen ergeben, nach Rang ω und Signatur σ charakterisiert. Die Anzahl der Eigenwerte (Krümmungen), die ungleich Null sind, ergibt den Rang, und die Summe aus der Anzahl positiver minus negativer Eigenwerte ergibt die Signatur. Eine stabile Kernkonfiguration vorausgesetzt, nimmt ω in den meisten Fällen den Wert 3 an und es lassen sich vier verschiedene Arten von kritischen Punkten (ω, σ) unterscheiden:

(3, -3) – kritische Punkte sind lokale Maxima in der Elektronendichte und können als Positionen der Atomkerne interpretiert werden.

(3, -1) – kritische Punkte werden auch als bindungskritische Punkte bezeichnet und sind Minima in eine der drei Raumrichtungen und Maxima in die anderen beiden. Sie befinden sich auf einer Verbindungsachse von zwei Atomkernen, in deren Richtung die Elektronendichte ansteigt, während sie gleichzeitig nach den anderen Richtungen hin abfällt.

(3, +1) – kritische Punkte sind Minima in der Ebene, die durch die zwei Eigenvektoren der positiven Krümmungen definiert werden. Senkrecht zu dieser sind sie ein Maximum. Sie werden als ringkritische Punkte bezeichnet, da die Elektronendichte im Zentrum eines Rings in jede Richtung der Ebene ansteigt, während sie senkrecht dazu abfällt.

(3, +3) – kritische Punkte sind lokale Minima der Elektronendichte und befinden sich im Inneren von käfigartigen Strukturen. Daher werden sie als käfigkritische Punkte bezeichnet.

Von einem beliebigen Punkt im Raum zeigt der Gradient der Elektronendichte immer in die Richtung des stärksten lokalen Attraktors. Die Gesamtheit der Gradienten-Vektoren wird als Gradienten-Vektorfeld bezeichnet. Trajektorien der Gradienten-Vektoren können konstruiert werden, indem solange infinitesimale

Schritte in Richtung des Gradienten-Vektors am jeweiligen Punkt unternommen werden, bis der Attraktor erreicht ist. In Abbildung 3.3 sind zur Veranschaulichung die Trajektorien des Gradientenvektorfeldes und die kritischen Punkte für das Molekül Chlorbenzol dargestellt. Der Satz der Trajektorien, die an einem Attraktor enden, bilden ein Bassin, und ein Atom lässt sich als Vereinigung eines Attraktors mit seinem Bassin definieren. Von einem bindungskritischen Punkt gehen genau zwei Trajektorien aus, die zu den dazugehörigen bindenden Atomkernen führen und den Bindungspfad zwischen diesen definieren. Senkrecht dazu enden unendlich viele Trajektorien in diesem bindungskritischen Punkt und bilden eine geschlossene interatomare Fläche, die so genannte „zero flux“ Fläche. Sie wird von keiner Trajektorie des Gradientenvektorfeldes durchquert und stellt die Grenze eines atomaren Bassins dar.

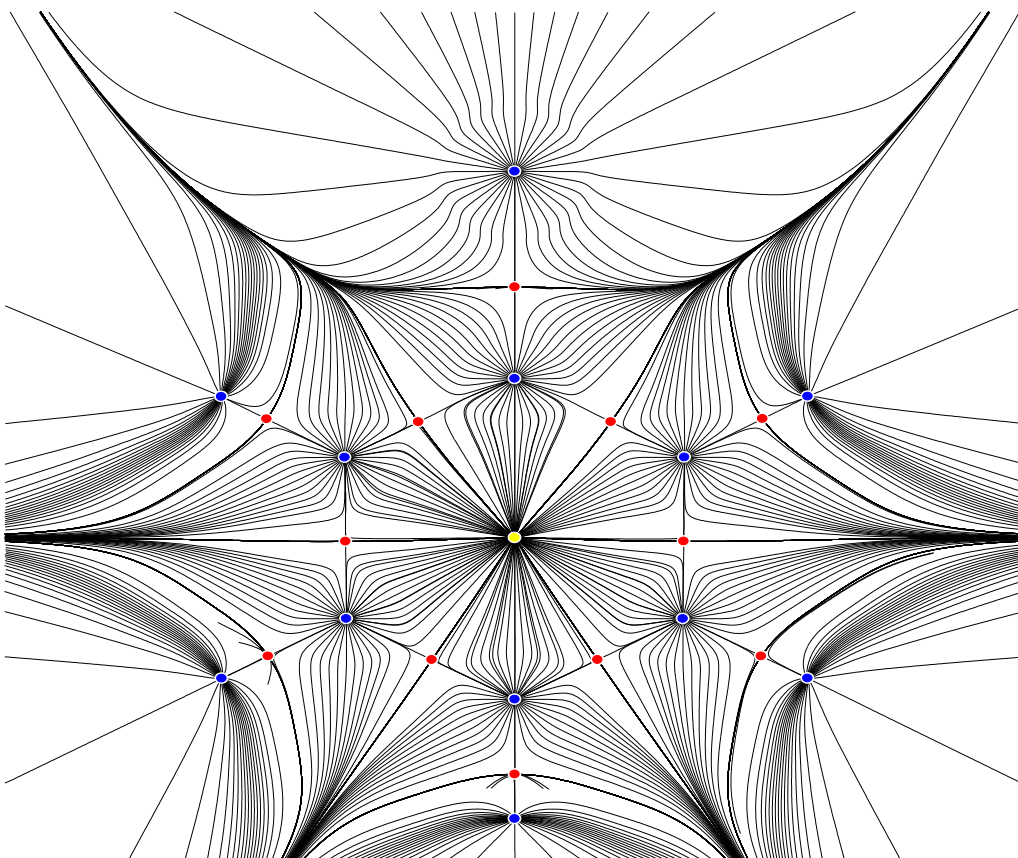


Abbildung 3.3: Trajektorien des Gradientenvektorfeldes von Chlorbenzol mit den lokalen Maxima (blaue Punkte), den bindungskritischen Punkten (rot) sowie dem ringkritischen Punkt (gelb). Das Chloratom ist gut als Attraktor in seinem großen Bassin am oberen Bildrand zu erkennen. Das Molekül wurde mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) berechnet und die Grafik mit dem Programm AIM2000^[240] erstellt.

D.h. ein Atom wird innerhalb eines Moleküls räumlich durch die zero-flux-Fläche begrenzt bzw. definiert. Die Eigenschaften der Atome lassen sich bestimmen, indem über das Bassin integriert wird. So können z.B. die Zahl der Elektronen bzw. die Atomladung und die Größe des Atoms bestimmt werden. Auch können die atomaren Bereiche zu Gruppen zusammengefasst werden, um z.B. näherungsweise Aussagen über die Eigenschaften von funktionellen Gruppen in der organischen Chemie zu treffen. Weitere Aussagen zur elektronischen Struktur eines System können erhalten werden, wenn die Topologie des Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2 n(r)$, welcher als Spur der Hess-Matrix definiert ist,

$$\nabla^2 n(r) = \frac{\partial^2 n(r)}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 n(r)}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 n(r)}{\partial^2 z}, \quad [3.32]$$

betrachtet wird. Die Laplace-Verteilung gibt diejenigen Raumbereiche an, in denen die Elektronendichte gegenüber einer gleichförmigen Verteilung angehäuft oder verdünnt ist.^[241] Die elektronische Struktur eines Systems lässt sich so mit den Begriffen Elektronenkonzentration und Elektronenverdünnung beschreiben. Ein negativer Laplacian entspricht einem Maximum in der Elektronendichte und wird daher als Elektronenkonzentration bezeichnet. Ein positiver Laplacian bedeutet entsprechend eine Elektronenverdünnung. Die Analyse der Laplace-Verteilung hat sich als sehr empfindliche Sonde für die Verzerrung der Valenzelektronenhülle von Atomen aufgrund von kovalenten Wechselwirkungen erwiesen und lässt sich graphisch darstellen. Die Bezeichnung der kritischen Punkte erfolgt in Analogie zur ersten Ableitung der Elektronendichte nach den drei Raumrichtungen. So sind (3, -3) – kritische Punkte Orte von maximaler Valenzschalen-Ladungskonzentration (VSCC, Valence Shell Charge Concentration).

Die Abweichung einer symmetrischen radialen Verteilung der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt kann mit der Bindungselliptizität ε bestimmt werden:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_i}{\lambda_j} - 1 \quad \text{mit} \quad \lambda_i > \lambda_j \quad [3.33]$$

Die beiden negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix des bindungskritischen

Punktes gehen hier als λ_i und λ_j ein, da sie die Krümmung senkrecht zum Bindungspfad beschreiben. Die Bindungselliptizität ist ein Maß für den π -Charakter einer Bindung, sie beträgt z.B. für Ethan 0,00, Benzol 0,23 und Ethen 0,45.^[238]

3.2.7.2. Natural Bond Orbital (NBO) Analyse

Das Konzept der natürlichen Orbitale (Natural Orbitals, NO) kann verwendet werden, um Elektronen in Atom- und Molekülorbitale aufzuteilen und dadurch Atomladungen und molekulare Bindungen zu bestimmen.^[190] Ausgehend vom reduzierten Dichtematrixoperator erster Ordnung $\gamma_1(r_1, r_1')$ (Gleichung [3.34]) und seiner entsprechenden Matrixdarstellung Γ in einer Atomorbitalbasis $\{\chi_i\}$ (Gleichung [3.35]) werden die Eigenschaften der natürlichen Orbitale abgeleitet.

$$\gamma_1(r_1, r_1') = N \int \Psi(r_1, r_2, \dots, N) \Psi^*(r_1', r_2, \dots, N) dr_2 \dots dr_N, \quad [3.34]$$

$$(\Gamma)_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) \gamma_1(r_1, r_1') \chi_j(r_1') dr_1 dr_1' \quad [3.35]$$

Per Definition sind die Eigenvektoren der Matrix Γ die natürlichen Orbitale. Die Eigenwerte stellen die entsprechenden Besetzungszahlen dar.^[242] Diese können Werte von 0 bis 2 annehmen.

F. Weinhold et al. entwickelten die Populationsanalysemethode der „natürlichen Atom-Orbitale“ (Natural Atom Orbitals, NAO) und der natürlichen Bindungsorbitale (Natural Bond Orbitals, NBO), bei dem die Einelektronendichtematrix verwendet wird, um die Form der Atomorbitale innerhalb von Molekülen zu bestimmen und Bindungen von der Elektronendichte zwischen den Atomen abzuleiten.^[242] Das Verfahren verläuft in mehreren Schritten und setzt voraus, dass eine quantenmechanische Rechnung, wie z.B. DFT oder Hartree-Fock, durchgeführt wurde. Als Erstes werden alle atomaren Blöcke der Einelektronendichtematrix diagonalisiert und die erhaltenen nicht-orthogonalen NAOs, die so genannten pre-NAOs, werden durch die besetzungsgewichtete symmetrische Orthogonalisierungs-Prozedur (OWSO Occupancy-Weighted Symmetric Orthogonalization) orthogonalisiert. Dieses Verfahren sorgt dafür, dass die stark besetzten pre-NAOs untereinander orthogonalisiert und erhalten bleiben. Im

nächsten Schritt werden die schwach besetzten pre-NAOs der einzelnen Zentren zu den entsprechenden stark besetzten Zentren (NAOs) orthogonalisiert (Gram-Schmidt-Orthogonalisierung) und die erhaltenen schwachen NAOs untereinander via OSWO orthogonalisiert. Die so erhaltenen Orbitale werden als Natural Atom Orbitals bezeichnet. Die Summe der Orbitalbeiträge eines Atoms ergibt seine Partialladung.

Sobald die Dichtematrix in die NAO-Basis transformiert ist, können Bindungen durch Blöcke außerhalb der Diagonalen identifiziert werden. Dazu werden zuerst die Besetzungszahlen der NAOs untersucht und die Rumpf- ($\sim 1,999$) und freien Elektronenpaare ($\sim 1,90$) entfernt. Nun werden alle 2×2 -Blöcke der Dichtematrix für jede mögliche Kombination der Atome diagonalisiert und die NBOs als Eigenvektoren mit Eigenwerten (Besetzungszahlen) von mindestens $\sim 1,90$ identifiziert. Sollte die Anzahl der NBOs deutlich von der Zahl der vorhandenen Elektronen abweichen, können die Bedingungen zur Identifizierung von NBOs graduell verkleinert werden. Um die nichtkovalenten Beiträge der Wechselwirkungsenergie, wie z.B. charge-transfer, zu bestimmen, werden störungstheoretische Rechnungen der Fock-Matrix in der NBO-Basis durchgeführt. Sobald die NBOs bestimmt sind, können sie als Linearkombination der NAOs beschrieben werden und man erhält eine Lewis-Struktur des Moleküls, die eine Valence-Bond-Struktur widerspiegelt. Als Beispiele sind in Abbildung 3.3 das höchste besetzte (HOMO, Highest Occupied Molecule Orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, Lowest Unoccupied Molecule Orbital) von Allen sowie deren entsprechende NBO-Darstellungen gezeigt. Gut zu erkennen ist, dass die NBO-Darstellung dem Modell der Valence-Bond-Theorie entspricht und eine bindende bzw. eine antibindende π -Bindung darstellt.

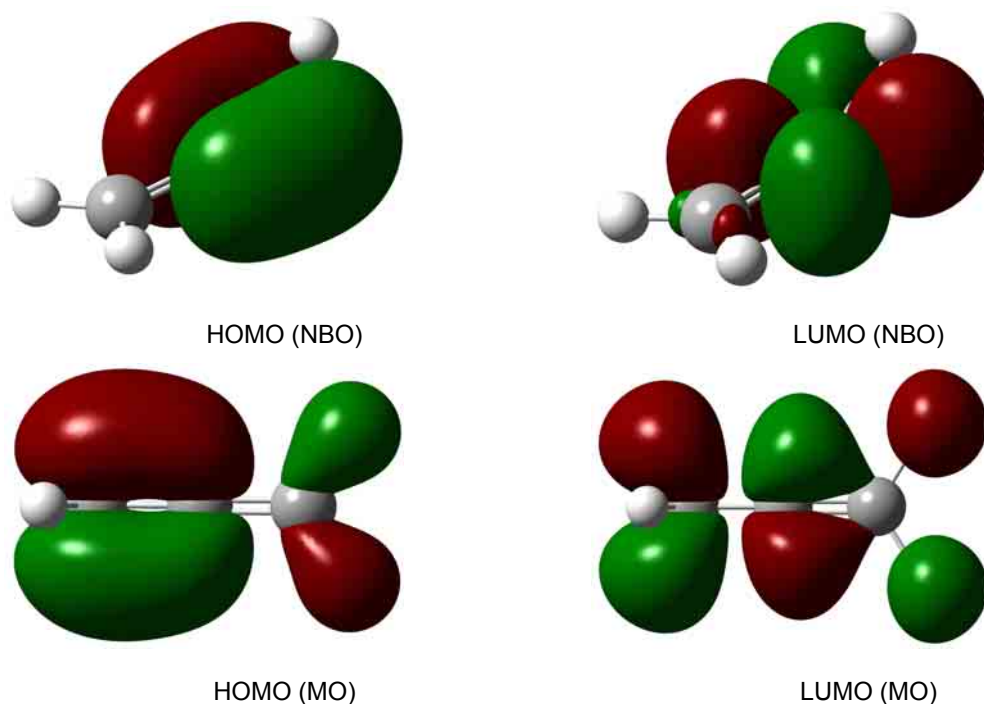


Abbildung 3.3: Darstellung der mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G berechneten höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale HOMO bzw. LUMO im Vergleich zu deren Darstellung nach der NBO-Analyse.

3.2.8. Verwendete Hard- und Software

Die DFT-Rechnungen wurden mit der Software GAUSSIAN 98^[243] bzw. GAUSSIAN 03^[244] und die NBO-Populationsanalyse mit dem darin integrierten NBO-Programm in der Version 3 durchgeführt. Die grafische Auswertung erfolgte mit GAUSSVIEW 3.09^[245] und MOLDEN^[246]. Für die AIM-Analyse wurde das Programmpaket AIM2000^[240] auf einem Standard-PC unter dem Betriebssystem WINDOWS XP verwendet. Alle anderen Berechnungen wurden entweder auf dem LINUX-Cluster-System, bestehend aus 6 Dual-Prozessor-Knoten, des Anorganisch Chemischen Instituts der Humboldt Universität zu Berlin durchgeführt oder auf den zur Verfügung stehenden LINUX-Computern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Limberg.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Matrixisolation von Übergangsmetallverbindungen

4.1.1. Allgemeines

Mit Hilfe der Matrixisolationstechnik können Intermediate, die bei der übergangsmetallkatalysierten Oxidation von Olefinen auftreten, untersucht werden. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Reaktion einerseits schon während der Kondensation startet, gleichzeitig aber nicht vollständig abläuft, so dass Zwischenstufen in einer Matrix isoliert werden können. Eine andere Möglichkeit ist die Initiierung der Oxidation durch Anregung mit Licht geeigneter Wellenlängen.

Die untersuchten, sehr reaktiven Verbindungen Rutheniumtetroxid und Vanadylnitrat zeigten in zahlreichen Untersuchungen mit verschiedenen Olefinen und Anregungswellenlängen unter Matrixisolationsbedingungen keine Reaktion. Dagegen konnten bei der Photolyse einer Permanganylchlorid/Butin/Argon-Matrix neue Banden im IR-Spektrum beobachtet werden. Leider waren diese im Spektrum nicht gut aufgelöst und besaßen nur eine geringe Intensität. In weiteren Versuchen wurde erfolglos versucht, den Umsatz zu verbessern. Die berechneten IR-Frequenzen einer Vielzahl möglicher Reaktionsprodukte brachten auch keine Hinweise auf die entstandene Spezies. Da die Matrixisolationsanlage kontinuierlich verbessert und erweitert wird, besteht allerdings in Zukunft noch die Chance, die Bedingungen dahingehend zu optimieren, die Reaktionsprodukte zu charakterisieren und den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Auch die geplante Erweiterung der analytischen Methoden um die Raman- und UV-Spektroskopie eröffnen neue Möglichkeiten für den Einsatz der Anlage.

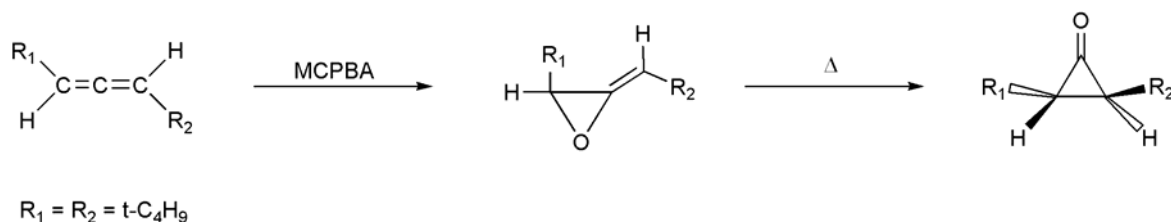
Die Matrixisolationstechnik ist technisch sehr aufwendig, verursacht hohe Investitionskosten und ist nicht zuletzt ein sehr zeitintensives Verfahren. Vor dem eigentlichen Versuch müssen erst alle Prozessbedingungen experimentell ermittelt werden, sofern sie nicht bereits für die betreffende Matrixisolationsanlage, an der das Experiment durchgeführt wird, bekannt sind. Zu diesen Bedingungen gehören

unter anderem die richtige Wahl der Olefin/Edelgas-Mischung, die Kenntnis der Stoffeigenschaften der reaktiven Übergangsmetallverbindung unter den gewählten Bedingungen und die (häufig experimentell ermittelte) Wellenlänge für Photolyse-Versuche.

4.1.2. Vorbemerkungen

Häufig verbergen sich hinter simpel erscheinenden Reaktionsgleichungen von Oxygenierungsreaktionen unter Beteiligung von einfachen Metalloxo-Systemen sehr komplexe Reaktionsmechanismen, von denen viele bis heute nicht verstanden sind. Für ein besseres Verständnis der Abläufe während der Reaktion ist vor allem die Kenntnis der ersten Schritte bei der Reaktion von hochvalenten Metalloxo-Systemen mit organischen Substraten von großer Bedeutung. Leider haben die auftretenden Intermediate fast immer nur sehr kurze Lebenszeiten und aggregieren nach ihrer Bildung in Lösung zusammen mit anderen Spezies zu großen, nicht zu analysierenden bzw. charakterisierenden supramolekularen Verbindungen.^[247, 248, 249, 250] Wie bereits in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben, wurde die Matrixisolationstechnik bei der Untersuchung verschiedener Metalloxo/Olefin-Systeme erfolgreich eingesetzt, um die bei der Reaktion auftretenden Intermediate zu charakterisieren. Im Folgenden wird die Matrixisolutions-Untersuchung des Systems $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}$ beschrieben. Allen (1,2-Propadien, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) wurde gewählt, da es eine sehr reaktive, sterisch nicht anspruchsvolle, elektronenreiche Verbindung ist. Unter Normalbedingungen ist Allen ein farbloses Gas (Siedepunkt -34°C), das sich selbst unter Sauerstoffausschluss explosionsartig zersetzen kann.^[251, 252] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Allens sowie seiner Derivate waren Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen und sind nach wie vor von großem Interesse.^[253] Vor allem in der organischen Synthese und in der Natur spielt Allen eine wichtige Rolle.^[254, 255, 256] Als einfachster Vertreter eines kumulierten Doppelbindungssystems besitzt das 1,2-Propadien D_{2d} -Symmetrie. Die Oxidation von Allenderivaten mit Persäuren hat aufgrund ihrer großen Produktvielfalt schon früh zu der Vermutung geführt, dass intermediär Allenoxid

und/oder Cyclopropanon gebildet werden.^[256] Nach Einführung von großen aliphatischen Substituenten wird das Allenoxid-Intermediat handhabbar. So erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 1,3-di-*t*-Butylallen mit meta-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) das entsprechende Allenoxid-Derivat, welches durch Erwärmung in das Cyclopropanon-Isomer überführt werden kann (siehe Schema 4.1).^[257]



Schema 4.1: Bei der Oxidation von 1,3-di-*t*-Butylallen mit meta-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) wird Allenoxid gebildet, welches durch Erwärmen in das Cyclopropanon-Derivat überführt werden kann.^[257]

Dagegen führt die katalytische Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid zu α -Hydroxyketonen, während die katalytische Oxidation in Gegenwart von Rutheniumtrichlorid und Natriumperiodat α,α' -Dihydroxyketone als Produkte liefert.^[253] Die Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel hat in der Regel die Spaltung der Allene unter Bildung von Carbonsäuren und Ketonen zur Folge. Es wird angenommen, dass die Reaktion in mehreren Schritten abläuft, von denen der erste die intermediäre Bildung des Glycols in Folge einer [2+3]-Cycloadditionsreaktion mit Permanganat ist. Im weiteren Verlauf findet eine Umlagerung zum α -Hydroxyketon statt, welches oxidiert wird.^[255] Bei der Oxidation von prochiralen Allen-Derivaten mit Kupfer(I)-Verbindungen werden Allen-Radikal-Anionen als Intermediate vermutet, die für die Bildung des racemischen Produktgemisches der Allenoxidprodukte verantwortlich sind.^[258, 259, 260] Über die Struktur, Lebensdauer und das Reaktionsverhalten von Allen-Radikal-Anionen ist bisher nur wenig bekannt. Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von hochvalenten Übergangsmetalloxohalogenid-Verbindungen wie Chromylchlorid oder Permanganylchlorid sind nicht nur von großer Wichtigkeit, um mehr Erkenntnisse über die Wirkungsweise dieser Oxidationsmittel zu bekommen, sondern vor allem auch um die Mechanismen der Allenoxidation besser zu verstehen. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Permanganylchlorid konnte

1969 erstmals eindeutig nachgewiesen werden,^[261, 262, 263, 264, 265] obwohl die Existenz der Verbindung bereits 1827 postuliert worden war.^[266] Es ist nur wenig über die chemischen Eigenschaften von MnO_3Cl bekannt. Reines konzentriertes MnO_3Cl ist eine schwarze Flüssigkeit, deren Dämpfe süßlich-ozonartig riechen. In CCl_4 und CCl_3F löst es sich gut mit einer rosa-orange Färbung, die bei steigender Konzentration ins Grüne übergeht. Oberhalb von 0°C zersetzt es sich an der Luft explosionsartig. Es wird angenommen, dass die Oxidationskraft der des Mn_2O_7 entspricht. Gegenüber Olefinen wirkt MnO_3Cl epoxidierend, wie die wenigen bekannten Reaktionen mit Ethylen unter Matrixisolutionsbedingungen oder mit Olefinen in CCl_3F -Lösung zeigen.^[79] Dagegen sind die physikalischen Eigenschaften eingehend untersucht worden.^[267, 268, 269, 270, 271] Die Valenzorbitale von Permanganylchlorid konnten durch eine genaue Analyse des Photoelektronenspektrums in Verbindung mit einer Populationsanalyse bestimmt werden. Das Ergebnis zeigte, dass MnO_3Cl eine Pseudo T_d -Symmetrie besitzt und das Energieniveauschema in etwa dem des MnO_4^- entspricht.^[271, 272]

Basierend auf den Erkenntnissen der literaturbekannten Untersuchungen zeigt sich, dass Permanganylchlorid große strukturelle und elektronische Ähnlichkeit mit Permanganat besitzt, aber in der Reaktivität deutlich von diesem abweicht. Daher wird MnO_3Cl hinsichtlich seiner Wirkungsweise gegenüber Olefinen eher mit Chromylchlorid verglichen. Entsprechend sollte die hohe Selektivität der Oxidation von Allen mit Chromylchlorid unter Matrixbedingungen, die zur Bildung von Cyclopropanon- CrOCl_2 führt, auch bei Permanganylchlorid beobachtet werden können.

4.1.3. Durchführung der Matrixisolutions-Experimente

Die bestehende Matrixisolutionsanlage der Arbeitsgruppe Limberg wurde vor Beginn der Matrixisolutionsstudien umgebaut: Es wurde ein neuer Kaltkopf (siehe Abbildung 4.1), der durch ein geschlossenes Helium-Kühlsystem über einen beliebig langen Zeitraum auf bis zu 11 K temperiert werden kann, installiert. Die Schwingungsübertragung der Pumpen und des Kühlsystems auf das Infrarot-Spektrometer lassen keine IR-Messungen mit der höchsten möglichen Auflösung

von $0,1\text{ cm}^{-1}$ zu. Daher wurden alle Spektren mit einer Genauigkeit von 1 cm^{-1} gemessen, bei der keine Störungen im Bereich von $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$ auftreten und nur ein leicht erhöhtes Signal-Rauschverhältnis zwischen $300 - 600\text{ cm}^{-1}$ wahrnehmbar ist. Zunächst wurde untersucht, ob die Edukte, Permanganylchlorid und Allen, während des etwa 5 cm langen gemeinsamen Weges nach Verlassen der separaten Düsen thermisch mit einander reagieren. Dazu wurde die Konzentration von Allen in der Allen/Argon-Mischung schrittweise bis auf 10% erhöht. Trotzdem konnten keine Reaktionsprodukte in den IR-Spektren der Argon-Matrix nachgewiesen werden.

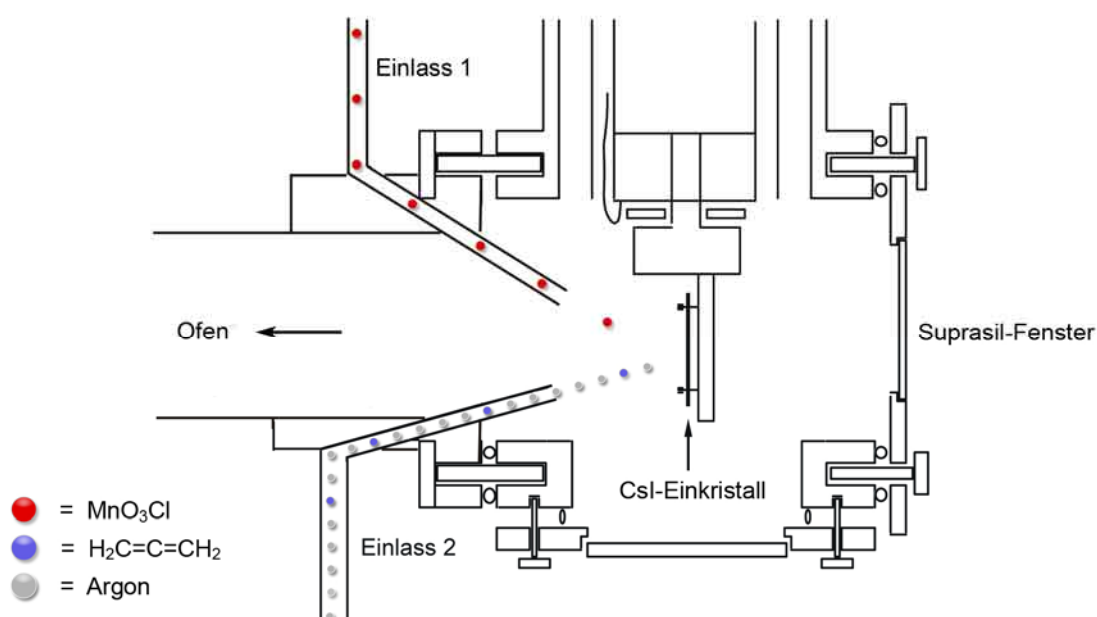


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des neuen Matrixkopfes. Das Gasgemisch Argon/Allen (graue/blau Kugeln) wurde zusammen mit Permanganylchlorid (rote Kugeln) auf den Csl-Einkristall kondensiert.

Durch das Einbringen von zwei kleinen Edelmetallrohren in die Düsen wurde daraufhin der gemeinsame Weg der Edukte auf $1,8\text{ cm}$ verkürzt und die Matrix 5 Minuten lang mit Licht der Wellenlänge 548 nm bestrahlt. Unter diesen Bedingungen konnte das Eintreten einer Reaktion durch das Auftreten neuer Banden im IR-Spektrum beobachtet werden (siehe Abbildung 4.2).

4.1.4. IR-spektroskopische Informationen

Eine 10%ige Mischung von Allen in Argon wurde zusammen mit MnO_3Cl bei 11 K auf einem CsI-Fenster co-kondensiert. Der Dampfdruck des Permanganylchlorids wurde über die Temperatur des Vorratsgefäßes kontrolliert, indem dieses während der Co-Kondensation konstant -65°C betrug. Um die Zuordnung der Produktbanden über Informationen zu den Isotopenverschiebung zu erleichtern, wurden $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ mit Allen und C_3D_4 mit Permanganylchlorid umgesetzt. Wie aus

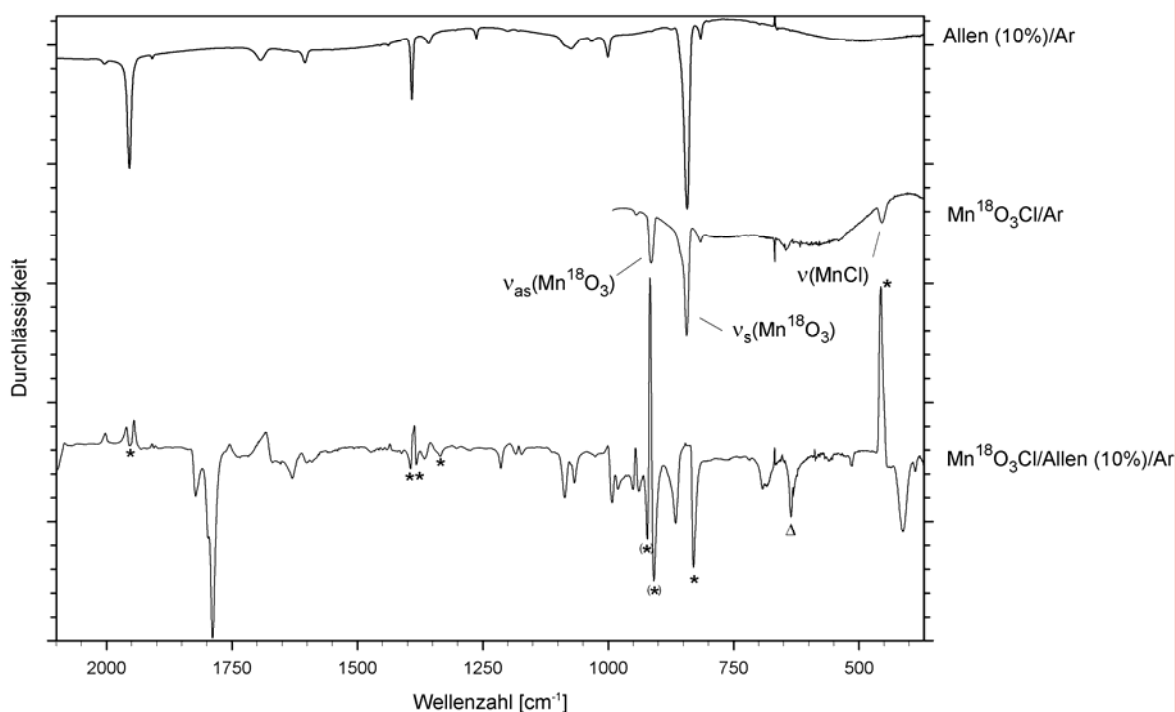


Abbildung 4.2: **Obere Spur:** Das IR-Spektrum des matrixisolierten Allens (10 mol %) bei 11 K im Bereich von 370 bis 2100 cm^{-1} . **Mittlere Spur:** Das IR-Spektrum von matrixisoliertem $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ bei 11 K im Bereich von 370 bis 1000 cm^{-1} . **Untere Spur:** Das Differenzspektrum nach der Co-Kondensation von Allen/Argon, $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ und fünfminütiger Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 546 nm. Die Eduktspektren wurden subtrahiert. Artefakte sind mit einem Stern gekennzeichnet. Δ : Im Bereich zwischen 620 und 670 cm^{-1} treten Störungen durch Schwingungen der Apparatur auf, die nach der Spektrensubtraktion die Form einer Bande bei 646 cm^{-1} annehmen. Dieses Artefakt befindet sich in allen aufgenommen Spektren (auch bei $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}$ bzw. $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{C}_3\text{D}_4$) an der gleichen Position. Ob eine Bande dadurch überlagert wird, ist schwer zu beurteilen.

Abbildung 4.2 ersichtlich ist, hat eindeutig eine Reaktion stattgefunden. Die IR-Spektren der reinen Edukte (Allen bzw. $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$) in einer Argon-Matrix sind im oberen Bereich dargestellt. Im unteren Bereich ist das nach fünfminütiger Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 548 nm erhaltene Spektrum nach Subtraktion der Eduktspektren (Differenzspektrum) dargestellt. Der wichtigste Bereich in den IR-Spektren liegt zwischen 370 und 2100 cm^{-1} , da dort sowohl $\text{Mn}=\text{O}$ -, als auch einige wichtige C-O - bzw. C=O - Schwingungen zu beobachten sind. Die intensivste neue Bande in Abbildung 4.2 befindet sich bei 1788 cm^{-1} , ist aufgespalten (1798 cm^{-1}) und zeigt einen $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenshift von 30 cm^{-1} bzw. einen H/D -Isotopenshift von 14 cm^{-1} . Daneben befindet sich eine deutlich schwächere Bande bei 1823 cm^{-1} . Aufgrund von unterschiedlichen Isotopenverschiebungen der drei Banden fallen sie im Spektrum nach der Reaktion ohne Isotopenanreicherung zusammen. Sie treten nach Einsatz von D_4 -Allen wieder als separate Banden auf. Eine intensive Bande befindet sich bei 862 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 18\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 146\text{ cm}^{-1}$) und eine schwächere bei 998 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 5\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 169\text{ cm}^{-1}$).

Es stellte sich die Frage, welche Produkte bei der Photolyse entstanden waren. Aufgrund der Lage der Banden kam die Vermutung auf, dass es sich um Allenoxid und Cyclopropanon handelt, denn eine ähnlich große Absorption bei 1780 cm^{-1} wurde auch nach der Photolyse einer $\text{Cr}^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2/\text{Allen}/\text{Argon}$ -Matrix beobachtet und der Carbonyl-Streckschwingung im Cyclopropanon- CrOCl_2 -Komplex zugeordnet.^[82] Allerdings führt die Komplexbildung zu einer Schwächung der C=O -Bindung, was eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat. Auch nach der Photolyse des Systems Allen/Stickstoffdioxid unter Matrixisolationsbedingungen tritt eine entsprechende Bande bei 1819 cm^{-1} (1800 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) auf, die der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung von freiem Cyclopropanon zugeordnet wurde.^[273] Darüber hinaus ordnen H. Frei et al. weitere charakteristische Banden im Bereich bei 880 cm^{-1} (867 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) und eine mittelstarke Bande bei 1824 cm^{-1} (1818 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) dem Allenoxid zu.^[273] G. C. Pimentel et al. gelang die Charakterisierung zahlreicher Reaktionsprodukte nach der Photolyse einer Allen/Ozon-Edelgasmatrix (Argon, Xenon)^[274, 275] Neben Acrolein, Glycidaldehyd, Keten, Formaldehyd sowie Ethylen und Kohlenmonoxid konnten sie auch Allenoxid und Cyclopropanon als Reaktionsprodukte identifizieren. Eine starke

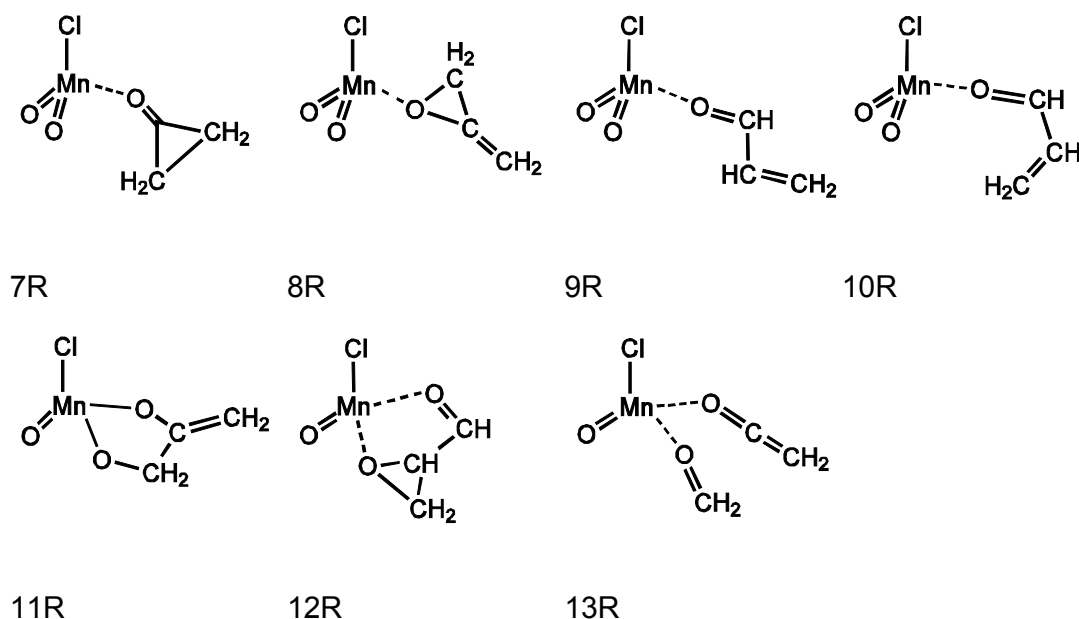
Absorptionsbande bei 1815 cm^{-1} (1798 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) ordneten sie dem Cyclopropanon zu und eine etwas schwächere bei 881 cm^{-1} (869 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) dem Allenoxid.

C. Limberg et al. untersuchten die thermisch induzierte Reaktion, d.h. die Grundzustands-Reaktivität, von MnO_3Cl in Kontakt mit Tetramethylethylen unter Matrixisoliationsbedingungen.^[79, 84] Nach der Co-Kondensation von MnO_3Cl und Tetramethylethylen/Argon wurden in den IR-Spektren neue Banden identifiziert, die mit Hilfe von DFT-Berechnungen dem Tetramethylethylenoxid- MnO_2Cl -Komplex zugeordnet werden konnten. Die Bildung des thermodynamisch stabileren [3+2]-Cycloadditions-Produktes wurde nicht beobachtet. Die intensivste Bande bei 937 cm^{-1} (898 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) und die etwas schwächere Bande bei 870 cm^{-1} (818 cm^{-1} nach ^{18}O -Anreicherung) wurden der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Mangan-Sauerstoff-Schwingung im MnO_2Cl -Epoxid-Komplex zugeordnet.

Im Folgenden soll mit Hilfe von DFT-Rechnungen und einem genauen Vergleich der IR-Frequenzen anderer denkbarer Reaktionsprodukte überprüft werden, ob Cyclopropanon und Allenoxid bei der Photolysereaktion entstanden sind.

4.1.5. Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Bei der Reaktion von Permanganylchlorid mit Allen ist die Bildung einer Vielzahl von Produkten vorstellbar, von denen die wahrscheinlichsten in Schema 4.2 dargestellt sind. Die ersten Hinweise deuten bereits auf das Vorhandensein von Cyclopropanon- (7^{R}) und Allenoxid- (8^{R}) MnO_2Cl -Komplexen in der Argon-Matrix hin, aber auch andere Spezies (9^{R} bis 13^{R}) könnten entstanden sein. Die IR-Spektren wurden auf die Anwesenheit jeder der in Schema 4.2 dargestellten Spezies überprüft, um festzustellen welche Verbindungen bei der Photolysereaktion gebildet wurden. Im Folgenden wird besprochen, welche hypothetischen Reaktionsabläufe zur Bildung der einzelnen Spezies führen würden.



Schema 4.2: Mögliche Produkte der Photoreaktion von Allen mit Permanganylchlorid unter Matrixisoliationsbedingungen.

- 7^R:** Durch den Angriff einer Mn=O-Einheit an dem zentralen Kohlenstoffatom des Allens könnte es zur Bildung eines resonanzstabilisierten Allyl-Radikals kommen, welches durch Ringschluss zu einem Cyclopropanon-MnO₂Cl-Komplex führt
- 8^R:** Eine [2+1]-Cycloaddition unter Beteiligung eines Sauerstoffatoms von MnO₃Cl und einer der beiden Doppelbindungen im Allen könnte zur Bildung eines Allenoxid-MnO₂Cl-Komplexes führen.
- 9^R, 10^R:** Der s-trans- (**9^R**) oder s-cis- (**10^R**) Acrolein-MnO₂Cl-Komplex könnte entweder durch den Angriff eines MnO₃Cl-Sauerstoffatoms an einem terminalen Kohlenstoffatom des Allens mit anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung zum zentralen Kohlenstoffatom oder durch die Umlagerungsreaktion von **8^R** mit 1,2-Wasserstoffverschiebung zum mittleren Kohlenstoffatom gebildet werden.
- 11^R:** Eine [3+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen Permanganylchlorid und einer der beiden C=C-Doppelbindung des Allens könnte die Bildung dieser Spezies erklären.
- 12^R:** Ausgehend von **11^R** könnte die Bildung des Glycidaldehyd-MnOCl-Komplexes über eine Umlagerungsreaktion formuliert werden, in deren

Verlauf das verbrückende Sauerstoffatom zwischen dem Manganatom und dem mittleren Kohlenstoffatom des Allens eine Epoxidfunktion mit dem endständigen doppelgebundenen Kohlenstoffatom ausbildet. Das zentrale Kohlenstoffatom besitzt in Folge ein freies Elektron, und es kommt zu einer 1,2-Wasserstoffumlagerung zum endständigen Kohlenstoffatom, das noch über ein Sauerstoffatom an das Manganatom gebunden ist. Gleichzeitig würde die verbleibende Mangan-Sauerstoffbindung gespalten und die Carbonylfunktion gebildet.

13^R: Ausgehend von **12^R** ist die Spaltung der C-C-Bindung der beiden Kohlenstoffatome, die über Sauerstoffatome an das Mangan gebunden sind, möglich. Dadurch wird der Formaldehyd-Keten-MnOCl-Komplex gebildet.

Um herauszufinden, welche Produkte bei der Reaktion entstanden sind, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Das Funktional B3LYP wurde in Kombination mit dem Basissatz LANL2DZ verwendet. Die Strukturen der in Schema 4.2 dargestellten Spezies wurden optimiert und die IR-Frequenzen berechnet. Ein Skalierungsfaktor, wie er in der Literatur mitunter empfohlen wird, da die Grundschrwingungen für Metalloxo-Bindungen häufig überschätzt werden, wurde nicht verwendet, da die berechneten IR-Frequenzen auch ohne dies gut mit den experimentellen Werten in Einklang zu bringen sind (siehe unten). Für die bei der Reaktion von Allen mit MnO₃Cl betrachteten möglichen Reaktionsprodukte **7^R**-**13^R** wurden zudem die Freien Reaktionsenthalpien berechnet. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Bestimmung von Energien und Übergangszuständen bei Manganoxo-Komplexen mit der Funktional/Basissatz-Kombination B3LYP/6-311G(d) genauer ist.^[79] Daher wurden alle optimierten Strukturen, die mit dem Basissatz LANL2DZ bestimmt worden waren, anschließend noch einmal mit dem Basissatz 6-311G(d) optimiert, eine Frequenzrechnung ausgeführt und die Freie Reaktionsenthalpie der jeweiligen Spezies bestimmt. In Anhang A sind die Ergebnisse der Frequenzrechnungen mit den unterschiedlichen Basisätzen am Beispiel von **7^R** und **8^R** im Triplett-Zustand gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass es nur geringe Unterschiede zwischen den berechneten Frequenzen der beiden verwendeten Basissätze gibt. Allerdings werden die experimentellen Werte mit dem LANL2DZ-Basissatz etwas besser wiedergegeben, weshalb die theoretische

Auswertung auch damit durchgeführt wird. Auf die Ergebnisse der Berechnungen mit dem 6-311G(d)-Basissatz wird im Folgenden daher nur bei der Diskussion der Freien Reaktionsenthalpien eingegangen. Die Reaktion eines Olefins mit einer d^0 -Metalloxo-Verbindung kann entweder zu einem d^0 - oder zu einem d^2 -System führen. d^0 -Systeme haben in der Regel einen Singulett-Grundzustand, während d^2 -Metalloxo-Halogen-Verbindungen zumeist in einem Triplett-Grundzustand vorliegen. Die Oxidation von Olefinen mit OsO_4 verläuft hingegen ausschließlich auf der Singulett-Potentialfläche.^[37, 38, 39, 40] Alle lokalen Minima im Grundzustand des Systems $\text{MnO}_4^-/\text{Olefin}$ sind ebenfalls auf der Singulett-Potentialfläche zu finden.^[71, 72] Darüber hinaus konnte mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen festgestellt werden, dass die Reaktion über eine [2+3]-Cycloaddition vom Olefin an das Permanganat verläuft. Allerdings wurde vor kurzem ein geringfügig tiefer liegendes Minimum auf der Triplett-Potentialfläche entdeckt, wenn anstelle von Olefinen Alkine betrachtet werden. Zwar verläuft auch hier die Reaktion über eine [2+3]-Cycloaddition auf der Singulett-Potentialfläche, doch wechseln die gebildeten Intermediate kurz vor Erreichen des Minimums auf die Triplett-Potentialfläche.^[73] Die Produkte der Olefinoxidation mit Chromylchlorid haben allesamt einen Triplett-Grundzustand.^[80, 83, 276, 277] Obwohl das System $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Olefin}$ selbst einen Singulett-Grundzustand hat, kommt es bei der Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen im Übergangszustand zu einem Wechsel von der Singulett- auf die Triplett-Potentialfläche.^[79, 84] Daher ist auch bei der Reaktion mit Allen davon auszugehen, dass die Produkte im Triplett-Zustand am stabilsten sind. Um dies zu überprüfen, wurden die Strukturen aller möglichen Reaktionsprodukte mit DFT-Rechnungen in C_1 -Symmetrie sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand optimiert. Da die Bildung der Spezies **12^R** bzw. **13^R** auch zu einem d^4 -System führen kann, für welche auch ein Quintett-Grundzustand möglich ist,^[84] wurden diese beiden potentiellen Produkte zusätzlich im Quintett-Zustand berechnet. Die thermodynamischen Werte wurden für einen Druck von 10^{-6} atm ($\approx 10^{-3}$ mbar) und 298.15 K berechnet, da der tatsächliche Druck in der Matrix nicht bestimmt werden kann. Wird ein höherer Druck von zum Beispiel 10^{-3} atm angenommen, verlaufen die Reaktionen um ca. 15 kJ/mol exothermer, aber an der relativen energetischen Lage der Spezies zueinander verändert sich nichts.^[79] Im weiteren Verlauf der Diskussion wird die Multiplizität der betrachteten Moleküle durch die Zeichen „¹“ für Singulett, „³“ für Triplett und „⁵“ für Quintett

abgekürzt. In Tabelle 4.1 sind die mit dem LANL2DZ-Basissatz bestimmten Freien Reaktionsenthalpien zusammengestellt.

*Tabelle 4.1: Die Freien Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm) [kJ/mol]) der Reaktion von Permanganylchlorid mit Allen zu den möglichen Produkten **7^R**-**13^R**. Die Berechnungen wurden mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ)) durchgeführt.*

	7^R	8^R	9^R	10^R	11^R	12^R	13^R
Singulett	- 113	- 52	- 219	- 208	- 220	- 44	- 124
Triplett	- 134	- 77	- 238	- 227	- 266		- 206
Quintett						- 231	- 276

Die Resultate unter Verwendung des 6-311G(d)-Basissatzes sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Verwendung des LANL2DZ-Basissatzes führt zu deutlich niedrigeren Werten, auch wenn diese sich noch in derselben Größenordnung befinden wie die mit dem 6-311G(d)-Basissatz bestimmten Werte. In der Literatur wurde für die Bildung eines [2+3]-Cycloadditions-Addukts von Tetramethylethylen und MnO_3Cl im Triplett-Spinzustand eine Freie Reaktionsenthalpie von - 200 kJ/mol berechnet (B3LYP/6-311G(d)),^[79] was im selben Bereich liegt wie der hier bestimmte Wert von - 238 kJ/mol für **311^R**.

Wie den Tabellen entnommen werden kann, gibt es für jede der Spezies einen energetisch begünstigten Spinzustand.

*Tabelle 4.2: Die Freien Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm) [kJ/mol]) der Reaktion von Permanganylchlorid mit Allen zu den möglichen Produkten **7^R**-**13^R**. Die Berechnungen wurden mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) durchgeführt.*

	7^R	8^R	9^R	10^R	11^R	12^R	13^R
Singulett	- 84	- 14	- 182	- 165	- 195	14	- 74
Triplett	- 112	- 50	- 205	- 189	- 238		- 171
Quintett						- 187	- 241

Da ein System immer den Zustand niedrigster möglicher Energie anstrebt, werden

im Folgenden die möglichen Reaktionsprodukte in den Spinzuständen besprochen, deren Freie Reaktionsenthalpie am geringsten ist. Es wird dabei von der Annahme ausgegangen, dass die gebildeten Produkte, genauso wie bei den literaturbekannten Matrixisoliations-Studien von CrO_2Cl_2 bzw. MnO_3Cl , auch unter Matrixisoliationsbedingungen die tiefstliegenden Zustände einnehmen können. Für den Triplett-Grundzustand des Glycidaldehyd- MnO_2Cl -Komplexes führte die Strukturoptimierung trotz intensiver Suche auch unter Variation der Startgeometrie oder die Einführung von redundanten Bindungen bzw. Koordinaten zu keinem Minimum.

Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich die im Folgenden angegebenen Schwingungsfrequenzen jeweils auf die IR-Spektren von $\text{Mn}^{16}\text{O}_3\text{Cl}/\text{Allen}$.

Für die Spezies $^5\mathbf{12^R}$ wurde eine Minimumstruktur gefunden, und es konnten die IR-Frequenzen berechnet werden. Die Carbonyl-Streckschwingung im Bereich von 1640 cm^{-1} mit einer Isotopenverschiebung von 29 cm^{-1} (^{18}O) bzw. 20 cm^{-1} (Deuterium) wird als intensivste Bande vorhergesagt. Zwischen 1700 und 3000 cm^{-1} werden keine IR-Schwingungsabsorptionen vorhergesagt. Die zweitintensivste Bande sollte um 1360 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 3,5\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 70,3\text{ cm}^{-1}$) zu finden sein. Entsprechende Banden mit solchen Isotopenverschiebungen können in den experimentellen IR-Spektren nicht beobachtet werden.

Die Optimierung der Struktur von $^5\mathbf{13^R}$ mit anschließender Frequenzrechnung sagt die größte Absorption im Bereich von 2150 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = -20,6\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 33,5\text{ cm}^{-1}$) durch eine $\nu_s(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ -Schwingung voraus. Die restlichen Banden sind nur noch von geringer Intensität. Im Frequenzbereich von 550 bis 950 cm^{-1} werden lediglich zwei Banden vorhergesagt: eine bei 787 cm^{-1} , ($\nu_s(\text{CH}_2)$, $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = -7,2\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 27\text{ cm}^{-1}$) und eine bei 794 cm^{-1} ($\nu_s(\text{MnO})$, $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 0,3\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 165\text{ cm}^{-1}$). In den gemessenen IR-Spektren befinden sich keine intensiven Banden um 2150 cm^{-1} . Im Bereich um 800 cm^{-1} sind Banden zu finden, deren Intensität allerdings vor dem Hintergrund, dass die vorausgesagte intensivste Bande nicht zu beobachten ist, zu hoch ist. Auch die vorausgesagte Isotopenverschiebung der Banden lässt sich in den Spektren nicht wiederfinden.

Die berechneten IR-Spektren von $^3\mathbf{11^R}$ passen ebenfalls nicht zu den experimentell erhaltenen, da nur eine geringe Absorption bei 1690 cm^{-1} sowie

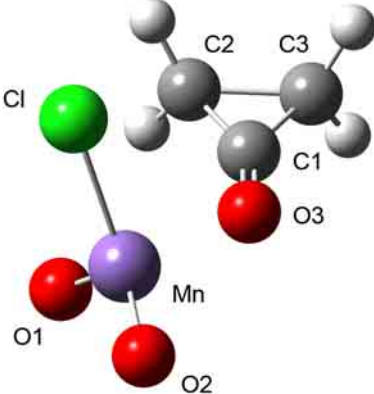
^{18}O -/Deuterium-Isotopenshifts von 0 cm^{-1} bzw. $46,3\text{ cm}^{-1}$ vorhergesagt werden. Die intensivste Bande der Spezies ist für den Bereich um 1009 cm^{-1} zu erwarten. Zwar befinden sich in diesem Bereich der IR-Spektren einige Banden, aber sie lassen sich nicht mit den Isotopenverschiebungen von $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 55,4\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 4\text{ cm}^{-1}$ in Einklang bringen. Daher kann auch die Spezies $^3\text{11}^{\text{R}}$ als mögliches Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden.

Die Spezies $^3\text{9}^{\text{R}}$ und $^3\text{10}^{\text{R}}$ unterscheiden sich in ihren berechneten IR-Frequenzen nur wenig in Lage und Intensität der stärksten Banden. So liegt beispielsweise die symmetrische Carbonyl-Bande, die zugleich die intensivste in den beiden Spektren ist, um 1590 cm^{-1} ($^3\text{9}^{\text{R}}$: 1595 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 20,9\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = -8,8\text{ cm}^{-1}$; $^3\text{10}^{\text{R}}$: 1588 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 17,4\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = -0,4\text{ cm}^{-1}$). Auch etwas schwächere Banden, wie die $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung um 1660 cm^{-1} ($^3\text{9}^{\text{R}}$: 1668 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 0,4\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 109,8\text{ cm}^{-1}$; $^3\text{10}^{\text{R}}$: 1663 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 4,1\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 97,4\text{ cm}^{-1}$) oder die $\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2)$ -Schwingung um 950 cm^{-1} ($^3\text{9}^{\text{R}}$: 956 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 36,8\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 12,1\text{ cm}^{-1}$; $^3\text{10}^{\text{R}}$: 950 cm^{-1} , $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 38,7\text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = -1,9\text{ cm}^{-1}$) werden in einem ähnlichen Bereich vorhergesagt. Der Vergleich mit den experimentellen Spektren zeigt, dass weder $^3\text{9}^{\text{R}}$ noch $^3\text{10}^{\text{R}}$ als Reaktionsprodukte entstanden sein können, da es im Bereich zwischen 1500 und 1800 cm^{-1} lediglich eine schwache Bande bei 1656 cm^{-1} gibt, die einen ^{18}O -Shift von $27,7\text{ cm}^{-1}$ aufweist und im Produktspektrum von $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{C}_3\text{D}_4$ nicht wieder zu finden ist.

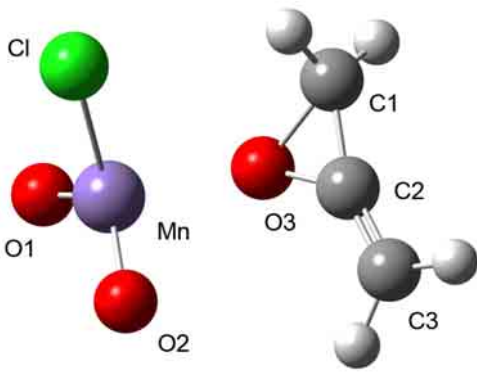
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Spezies $^3\text{9}^{\text{R}}$, $^3\text{10}^{\text{R}}$, $^3\text{11}^{\text{R}}$, $^5\text{12}^{\text{R}}$ und $^5\text{13}^{\text{R}}$ bei der Photolysereaktion von MnO_3Cl und Allen in einer Argonmatrix nicht entstanden sind. Folglich bleiben als mögliche Reaktionsprodukte die Cyclopropanon- bzw. Allenoxid- MnO_2Cl -Komplexe ($^3\text{7}^{\text{R}}$, $^3\text{8}^{\text{R}}$) übrig. Die Strukturoptimierung führt sowohl für die Cyclopropanon- als auch für die Allenoxid-Spezies zum energetisch stabileren Triplett-Zustand. In Tabelle 4.3 sind die berechneten Minimumstrukturen (B3LYP/LANL2DZ) mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Die in der Literatur angegebenen Werte um 1790 cm^{-1} für die symmetrische Carbonyl-Streckschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ von Cyclopropanon geben einen deutlichen Hinweis auf die Herkunft der Bande bei 1788 cm^{-1} im ^{18}O -Spektrum.^[82, 273, 275] Gleichzeitig sprechen die Banden bei 862 cm^{-1} und 1823 cm^{-1} in Abbildung 4.2 eher für die Bildung von Allenoxid. Wie im Folgenden gezeigt wird, haben sich tatsächlich sowohl der Allenoxid- als auch

der Cyclopropanon-MnO₂Cl-Komplex als Reaktionsprodukte gebildet. Das Differenzspektrum nach der Photolyse der Mn¹⁸O₃Cl/Allen/Argon-Matrix ist zusammen mit den relativen Intensitäten der berechneten IR-Frequenzen (B3LYP/LANL2DZ) für ³⁷R und ³⁸R in Abbildung 4.3 dargestellt. Rote Linien entsprechen den Wellenzahlen von ³⁷R und grüne Linien denen von ³⁸R.

Tabelle 4.3: Graphische Darstellung, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) optimierten Strukturen von ³⁷R und ³⁸R.



³⁷R



³⁸R

Mn-Cl	2,227 Å	Cl-Mn-O2	114,9°	Mn-Cl	2,236 Å	Cl-Mn-O2	111,6°
Mn-O1	1,609 Å	O1-Mn-O2	119,5°	Mn-O1	1,599 Å	O1-Mn-O2	121,0°
Mn-O2	1,594 Å	Cl-Mn-O3	97,4°	Mn-O2	1,603 Å	Cl-Mn-O3	97,4°
Mn-O3	2,028 Å	O1-Mn-O3	94,7°	Mn-O3	2,053 Å	O1-Mn-O3	114,9°
C1-O3	1,244 Å	O2-Mn-O3	116,8°	C1-O3	1,577 Å	O2-Mn-O3	94,6°
C1-C2	1,469 Å	C1-O3-Mn	126,3°	C2-O3	1,448 Å	C1-O3-Mn	130,2°
C1-C3	1,472 Å	C1-C2-C3	63,7°	C1-C2	1,459 Å	C1-O-C2	57,5
C2-C3	1,596 Å	O3-C1-C2-C3	179,4°	C2-C3	1,323 Å	C1-C2-C3	158,2°
Cl-Mn-O1	109,9°			Cl-Mn-O1	113,5°	C1-C2-C3-O3	178,4°

Um das experimentelle Spektrum annähernd wiedergeben zu können, wurden die Intensitäten von ³⁸R mit dem Faktor 0,5 multipliziert. Die intensivste Bande im abgebildeten IR-Differenzspektrum liegt bei 1788 cm⁻¹ ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})=30\text{ cm}^{-1}$,

$\Delta(\text{H/D}) = 14 \text{ cm}^{-1}$) und stimmt gut mit der berechneten asymmetrischen Carbonyl-Streckschwingung $\nu_s(\text{C=O})$ von ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ überein, die bei 1806 cm^{-1} ($\Delta({}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O}) = 24,1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H/D}) = 7,6 \text{ cm}^{-1}$) vorausgesagt wird. In Tabelle 4.4 sind die IR-Schwingungsfrequenzen von matrixisoliertem freiem Cyclopropanon von G. C. Pimentel et. al.,^[274, 275] H. Frei et. al.^[273] und ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ aufgeführt. Nicht nur die symmetrische Carbonyl-Schwingungsbande stimmt gut mit den Literaturwerten überein, auch die übrigen IR-Banden in Tabelle 4.4 können ebenso als Beleg für die Bildung von ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ bei der Reaktion gewertet werden.

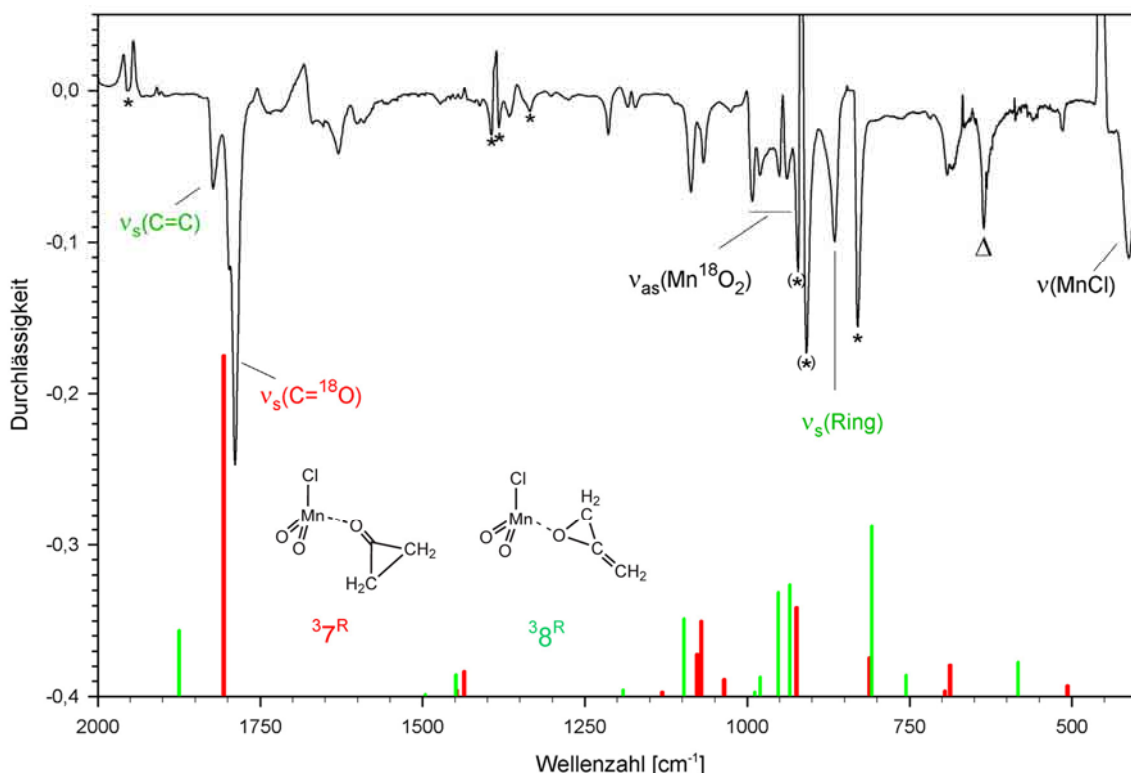


Abbildung 4.3: **Obere Spur:** Das IR-Spektrum von Permanganylchlorid/Allen in einer Argon-Matrix (10 mol %) bei 11 K nach der Photolyse mit Licht der Wellenlänge 546 nm im Bereich von 370 bis 2100 cm^{-1} . Artefakte sind mit einem Stern gekennzeichnet. **Balkendiagramm:** Die theoretischen IR-Spektren der mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) optimierten Strukturen von ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ (rot) und ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ (grün). Die normierten Intensitäten von ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ wurden mit dem Faktor 0,5 multipliziert um das experimentelle Spektrum annähernd wiederzugeben. Δ : Im Bereich zwischen 620 and 670 cm^{-1} treten Störungen durch Schwingungen der Apparatur auf, die nach der Spektrensubtraktion die Form einer Bande bei 646 cm^{-1} annehmen. Dieses Artefakt befindet sich in allen aufgenommenen Spektren (auch bei $\text{MnO}_3\text{Cl/Allen}$ bzw. $\text{MnO}_3\text{Cl/C}_3\text{D}_4$) an der gleichen Position. Ob eine Bande dadurch überlagert wird, ist schwer zu beurteilen.

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der IR-Frequenzberechnungen für ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$, ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$,

experimentell erhaltene Banden und deren Zuordnung zusammengefasst. C. Limberg et. al. fanden für die antisymmetrische Carbonyl-Streckschwingung $\nu_{as}(\text{C=O})$ des Cyclopropanon- CrOCl_2 -Addukts unter Matrixbedingungen eine starke IR-Absorption im ^{16}O -Spektrum bei $1807\text{ cm}^{-1}/1800\text{ cm}^{-1}$ mit Isotopenshifts von 20 cm^{-1} für das mit ^{18}O - bzw. 7 cm^{-1} für das mit Deuterium angereicherte Spektrum (vgl. Tabelle 4.5),^[82] was als weiterer Beleg für $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ angesehen werden kann.

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der IR-Frequenzen [cm^{-1}] für den Cyclopropanon- MnO_2Cl -Komplex nach Photolyse einer $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$ -, $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$ -, $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{D}_4\text{C}_3/\text{Argon}$ -Matrix (gelb unterlegt) mit den IR-Frequenzen von matrixisoliertem Cyclopropanon durch Photolyse von $\text{NO}_2/\text{Allen}/\text{Ar}$, $\text{N}^{18}\text{O}_2/\text{Allen}/\text{Ar}$, $\text{NO}_2/\text{D}_4\text{C}_3/\text{Ar}$,^[273] Ozon/ $\text{Allen}/\text{Argon}$, $^{18}\text{O}_3/\text{Allen}/\text{Argon}$, Ozon/ $\text{D}_4\text{C}_3/\text{Argon}$ ^[275] und Ozon/ $\text{Allen}/\text{Xenon}$, $^{18}\text{O}_3/\text{Allen}/\text{Xenon}$, Ozon/ $\text{D}_4\text{C}_3/\text{Xenon}$ ^[274]. Die Werte der Xenon-Matrix sind grau unterlegt.

MnO_3Cl / Allen	Ozon/ Allen	NO_2 / Allen	$\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ / Allen	$^{18}\text{O}_3$ / Allen	N^{18}O_2 / Allen	MnO_3Cl / D_4C_3	Ozon/ D_4C_3	NO_2 / D_4C_3	Zu- ordnung
1818	1815,1	1819	1788 1798	1797,9	1800	1804 1829	1839,1	1840,6	$\nu(\text{C=O})$
	1819,9 1817,3			1798,7 1796,4			1834,4 1837,7 1831,8		$\nu(\text{C=O})$
1361	1379,9		1366	1379,6					$\nu(\text{CH}_2)$
	1371,9			1371,6			-		$\nu(\text{CH}_2)$
						986	981,3		$\nu(\text{C-C})$
1074		1045,6	1068	1044,2	1045,6	1038	956,1	1042,6	$\nu(\text{C-C})$
							953,7		$\nu(\text{C-C})$
966	964,8 958,4	966,4 961,4	940	958,4	967,2 962,3	920	812,2	955,6 953,7	$\nu(\text{CH}_2)$
	965,2 958,6			963 956			808,3		$\nu(\text{CH}_2)$
946	934,3	935,6	909	930,8	934,2	815	818,3	818,7	$\nu(\text{CH}_2)$
	933,6 931,2 928,6			929,4			814,8		$\nu(\text{CH}_2)$

Die übrigen berechneten IR-Frequenzen des Cyclopropanon- MnO_2Cl -Komplexes können mit dem experimentellen Spektrum gut korreliert werden (siehe Abbildung 4.3, Tabelle 4.7). Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass $\mathbf{7}^{\text{R}}$ tatsächlich im Triplett-Zustand vorliegt, da die Frequenzrechnung für das ^{18}O angereicherte

Molekül im Singulett-Zustand eine $\delta(\text{Ring})$ -Schwingung bei 1082 cm^{-1} mit fast gleicher Intensität wie die $\nu_s(\text{C=O})$ -Bande voraussagt. Eine solche Bande ist nicht im ^{18}O angereicherten Spektrum vorhanden, weshalb daraus der Schluss gezogen werden kann, dass nur der Triplett-Zustand relevant ist. Die $\nu_s(\text{C=O})$ -Bande von freiem (matrixisoliertem) Cyclopropanon zeigt einen Matrix-Splitting-Effekt, der auch bei der entsprechenden Bande für ^37R im ^{18}O angereicherten Spektrum zu finden ist. Bemerkenswert ist auch, dass Pimentel et al. einen anormalen Shift zu höheren Wellenzahlen für diese Bande im Deuterium angereichertem Spektrum beobachteten, die sie als Fermi-Resonanz in Folge einer Kombination bzw. Mischung der Carbonyl-Schwingungen mit einer oder mehrerer Obertonschwingungen interpretieren. Wie bereits zuvor besprochen, kann man davon ausgehen, dass die Bande bei 1818 cm^{-1} im $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{C}_3\text{H}_4$ -Produktspektrum nicht nur die bei 1823 cm^{-1} im ^{18}O angereicherten Spektrum, sondern auch eine Matrix-Split-Bande als Pendant überdeckt. Nach dem Einsatz von D_4 -Allen zeigen sich wieder drei Banden: Zwei bei kleineren Wellenzahlen (1792 cm^{-1} und 1804 cm^{-1}) und eine bei höheren (1829 cm^{-1}). Ein Vergleich der Intensitäten zeigt eindeutig, dass die Bande bei 1804 cm^{-1} zu der Bande bei 1788 cm^{-1} im ^{18}O angereichertem Spektrum und damit zu Cyclopropanon gehört. Eine der beiden weniger intensiven Banden im Deuterium angereicherten Spektrum (die im Spektrum nach der Reaktion ohne Isotopenanreicherung von der Bande bei 1818 cm^{-1} überlagert sind) zeigt eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und deutet damit auf eine Fermiresonanz hin, wie sie auch von Pimentel et al. für Cyclopropanon gefunden wurde. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten einer Fermiresonanz könnte eine Matrix-Split-Bande von ^37R sein, die durch die Bande bei 1818 cm^{-1} im nicht isotopenangereicherten Spektrum überdeckt wird. Sowohl im Spektrum nach ^{18}O -Anreicherung als auch im $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}$ -Produktspektrum wird die Matrix-Split-Bande entweder durch die Besetzung von zwei verschiedenen Gitterplätzen oder durch zwei unterschiedliche Konformationsisomere hervorgerufen. Die Spezies mit der hohen Konzentration zeigt eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, wie sie mit Hilfe von DFT-Rechnungen vorhergesagt wurde. Dagegen kommt es bei der zweiten Spezies im Spektrum nach der Deuterium-Anreicherung zu einer Verschiebung der Carbonyl-Schwingung zu höheren Wellenzahlen aufgrund einer Kombination von Carbonyl- und Oberton-/Kombinations-Schwingungen, die eine schwache Fermi-Resonanz ermöglichen. Die verbleibenden beiden Banden bei

1823 cm⁻¹ im ¹⁸O angereicherten Spektrum und 1792 cm⁻¹ im Deuterium angereicherten Spektrum können durch die Charakterisierung von ³⁷R als Reaktionsprodukt nicht erklärt werden. Auch die intensive Bande bei 862 cm⁻¹ nach dem Einsatz von ¹⁸O konnte bisher nicht zugeordnet werden.

Tabelle 4.5: Frequenzen der Photolyse von Argon-Matrizen mit Cr¹⁶O₂Cl₂/C₃H₄, Cr¹⁸O₂Cl₂/C₃H₄ und Cr¹⁶O₂Cl₂/C₃D₄ (Verhältnis Argon:Olefin = 20:1) und die berechneten Frequenzen (B3LYP/LANL2DZ, ohne Skalierungsfaktor) für den entstandenen Cyclopropanon-CrOCl₂-Komplex.^[82] Die Intensitäten sind in Klammern angegeben.

Banden	Berechnet	$\Delta^{18}\text{O}$ erhalten	$\Delta^{18}\text{O}$ berechnet	ΔD erhalten	ΔD berechnet	Zuordnung
1807/1800 (0,81)	1830 (1)	20	24	3	7	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
1392 (0,05)	1434 (0,07)	0	0	222	292	$\delta(\text{CH}_2)$
1107 (0,07)	1080 (0,27)	2	1	10	23	$\nu(\text{CC})$
1107 (0,07)	1075 (0,11)	2	1	60	47	ring wag.
1012 (1)	1053 (0,52)	47	46	1	0	$\nu(\text{Cr}=\text{O})$
703 (0,13)	705 (0,09)	8	11	-	148	Ring
447 (0,44)	428 (0,24)	1	0	0	0	$\nu_{\text{as}}(\text{CrCl}_2)$

Man kann leicht erkennen, dass In den einzelnen experimentellen Spektren mehr Banden auftreten, als diejenigen, die für Tabelle 4.4 ausselektiert wurden. Nach der obigen Argumentation (siehe Seite 61) liegt die Bildung eines Allenoxid-Adduktes nahe, so die experimentellen Spektren nun mit den vorhergesagten IR-Absorptionen für ³⁸R sowie mit Literaturwerten von Allenoxid unter Matrixbedingungen verglichen werden (siehe Tabelle 4.6 und 4.7). Die Epoxid-Ringschwingung $\nu(\text{Ring})$ bei 807,9 cm⁻¹ ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 21,2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 101,6 \text{ cm}^{-1}$) im Fall des ¹⁸O angereicherten IR-Spektrums ist die stärkste für ³⁸R vorhergesagte Bande und sie kann im Experiment der Bande bei 862 cm⁻¹ ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 18 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{H}/\text{D}) = 146 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. Auch Literaturwerte für freies Allenoxid von G. C. Pimentel et al. (868,5 cm⁻¹, $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$: 12,6 cm⁻¹, $\Delta(\text{H}/\text{D})$: 133,1 cm⁻¹)[274, 275] und H. Frei et. al. (867,3 cm⁻¹, $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$: 12,7 cm⁻¹, $\Delta(\text{H}/\text{D})$: 134,1 cm⁻¹)^[273] unterstützen diese Zuordnung.

Erst in den Spektren mit Isotopenanreicherung kommen zwei weitere wichtige

Banden ($\nu(\text{C}=\text{C})$) für die Charakterisierung von $^3\mathbf{8^R}$ zum Vorschein: ^{18}O : 1823 cm^{-1} , D: 1792 cm^{-1} .

*Tabelle 4.6: Gegenüberstellung der IR-Frequenzen [cm^{-1}] für den Allenoxid- MnO_2Cl -Komplex nach der $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$, $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$, $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{D}_4\text{C}_3/\text{Argon}$ und anschließender Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 546 nm mit den literaturbekannten Werten für die Bildung von Allenoxid durch Bestrahlung von $\text{NO}_2/\text{Allen}/\text{Ar}$, $\text{N}^{18}\text{O}_2/\text{Allen}/\text{Ar}$, $\text{NO}_2/\text{D}_4\text{C}_3/\text{Ar}$,^[273] Ozon/ $\text{Allen}/\text{Argon}$, $^{18}\text{O}_3/\text{Allen}/\text{Argon}$, Ozon/ $\text{D}_4\text{C}_3/\text{Argon}$ ^[275] und Ozon/ $\text{Allen}/\text{Xenon}$, $^{18}\text{O}_3/\text{Allen}/\text{Xenon}$, Ozon/ $\text{D}_4\text{C}_3/\text{Xenon}$ ^[274] unter Matrixisoliationsbedingungen. * Aufgrund der Versuche mit angereicherten Isotopen wird vermutet, dass an dieser Position wahrscheinlich eine Bande existiert, die nicht beobachtet werden kann, weil die intensive Carbonylbande von $^3\mathbf{7^R}$ bei 1818 cm^{-1} diese überlagert.*

MnO_3Cl / Allen	Ozon/ Allen	NO_2 / Allen	$\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ / Allen	$^{18}\text{O}_3$ / Allen	N^{18}O_2 / Allen	MnO_3C I/ D_4C_3	Ozon/ D_4C_3	NO_2 / D_4C_3	Zuordnung
~1818*	1823,4	1823,6	1823	1818,1	1818,4	1792	1768,2 1765,2	1767,4	$\nu(\text{C}=\text{C})$
								1089,2	
1090	1109,2	1109,4	1087	1101,9	1102,3	963	919,9	920,6	$\nu(\text{C}-\text{O})$ / $\nu(\text{CH}_2)$
880	881,1	880	862	868,5	867,3	745 734	748	745,7	$\nu(\text{ring})$
-	793,8	796	-	793,8	794,4	633	629,2	629,3	$\nu(\text{CH}_2)$

Sie können gut mit den berechneten Frequenzen von $1874,7\text{ cm}^{-1}$ (^{18}O) bzw. $1829,2\text{ cm}^{-1}$ (Deuterium) in Einklang gebracht werden. Für freies Allenoxid treten die Banden bei 1818 cm^{-1} (^{18}O) bzw. um 1770 cm^{-1} (Deuterium) auf, wie der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt (siehe Tabelle 4.6).

Sofern im experimentellen Spektrum IR-Banden nicht durch Eduktbanden überlagert werden, zeigt der Vergleich mit den Literaturwerten für freies Allenoxid eine gute Übereinstimmung. Die Vielzahl der theoretisch vorausgesagten Banden und die Tatsache, dass sich im Bereich von $700 - 950\text{ cm}^{-1}$ starke IR-Absorptionen von beiden Dioxochloromanganat-Komplexen ($\nu(\text{MnO}_2)$), $\nu(\text{Ring})$, MnO_3Cl und Allen befinden, die mögliche Produktbanden überlagern, erschwert die Zuordnung von Banden mit geringer Intensität in diesem Bereich. Dagegen konnten die prominenten Banden den charakteristischen IR-Schwingungen von

matrixisoliertem (komplexiertem) Cyclopropanon bzw. Allenoxid und damit den berechneten Komplexen ^{37}R und ^{38}R eindeutig zugeordnet werden. Zusammenfassend lässt sich daher feststellen, dass bei der Photolysereaktion von Permanganylchlorid mit Allen unter Matrixisolationsbedingungen sowohl der Cyclopropanon- als auch der Allenoxid-MnO₂Cl-Komplex als Produkt entstehen.

Tabelle 4.7: Die gemessenen IR-Frequenzen [cm^{-1}] nach der Co-Kondensation von $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$, $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}/\text{Allen}/\text{Argon}$, $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{D}_4\text{C}_3/\text{Argon}$ und der fünfminütigen Photolyse mit Licht der Wellenlänge 546 nm (jeweils grau unterlegt), sowie die berechneten IR-Frequenzen der DFT-optimierten Strukturen von $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ und $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ (B3LYP/LANL2DZ, kein Skalierungsfaktor). Relative Intensitäten sind in Klammern hinter den Frequenzen aufgeführt. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgte sowohl aufgrund der theoretischen Resultate unter Berücksichtigung der literaturbekannten IR-Frequenzen von freiem und koordinativ gebundenem matrixisoliertem Cyclopropanon bzw. Allenoxid.^[82, 83, 273-275]

$\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}$	ber.: $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	$\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}/$ Allen	exp.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	$\text{MnO}_3\text{Cl}/$ D_4C_3	Exp.: $\Delta(\text{H/D})$	ber.: $\Delta(\text{H/D})$ für $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(\text{H/D})$ für $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	Zuordnung
2121 (0,09)			2106	15			2113	8			$\nu(\text{CH}_2)$
							2090				
		1875,4 (0,39)	1823			[1874,7]	1792			[1829,2]	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ring})$
			1798				1829				
1818 (1,00)	1830,1 (1,00)		1788	30	24,1		1804	14	7,6		$\nu(\text{C}=\text{O})$
1657 (0,06)			1629	28							
		1496,0 (0,01)				0,2				320,6	
1438 (0,05)	1447,6 (0,02)	1448,6 (0,12)	1412	26	0,8	0,2	1163	275	304,8	378,4	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1416 (0,02)	1435,8 (0,07)				0		1196	220	403,6		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1361 (0,09)			1366								
1220 (0,07)		1192,1 (0,04)	1214	6		1,3	1068	152		186,7	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1176 (0,03)	1158,7 (0,00)				0				267,7		$\tau(\text{CH}_2)$
	1130,9 (0,01)				0,2				232,7		$\omega(\text{CH}_2)$
	1125,9 (0,00)				0,5				178,2		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
							1077				
1090 (0,15)		1100,1 (0,52)	1087	3		2,8	963	127		125,3	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1074 (0,10)	1077,6 (0,10)		1068	6	0,5				219,4		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	1072,1 (0,22)	1063,2 (0,00)			1,3	0,5	1038	36	30,0	133,6	$\nu(\text{Ring})$

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

MnO ₃ Cl/ Allen	ber.: ³ 7 ^R	ber.: ³ 8 ^R	Mn ¹⁸ O ₃ Cl/ Allen	exp.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$ für ³ 7 ^R	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O})$ für ³ 8 ^R	MnO ₃ Cl/ D ₄ C ₃	Exp.: $\Delta(\text{H/D})$	ber.: $\Delta(\text{H/D})$ für ³ 7 ^R	ber.: $\Delta(\text{H/D})$ für ³ 8 ^R	Zuordnung
	1048,6 (0,06)		923		13				123,5		ν_s (C-C, Ring)
		994,1 (0,13)	980			5,7				127,9	ν_s (Ring, MnO ₂)
		987,7 (0,14)	951			7,9				139,8	ν_s (Ring, MnO ₂)
998 (0,36)		974,1 (0,64)	993	5		22	829	169		182,7	ν_{as} (Ring, MnO ₂)
							986				
966 (0,27)	964,2 (0,26)		940	26	40,3		920	46	2,6		ν_s (MnO ₂)
		951,1 (0,55)				16,7				185,1	δ_s (CH ₂)
	848,9 (0,11)				37,6				2,6		ν_{as} (MnO ₂)
							880				
946			909	37			815	131			
880 (0,36)		829,1 (1,00)	862	18		21,2	734	146		101,6	ν_s (COC)
		790,9 (0,10)				35,5	745			63,4	ν_{as} (MnO ₂ , Ring)
	754,6 (0,00)				0,2				198,5		ρ (CH ₂)
710 (0,10)		719,3 (0,0)	692	18		2,4				132,6	δ_s (CH ₂)
706 (0,13)	698,8 (0,09)		683	23	3,3		633	73	60,3		ν (Ring)
	696,0 (0,01)				11,3				187,7		δ_s (CH ₂)
		597,5 (0,2)				14,5				69,8	ν (Ring)
525 (0,09)	520,0 (0,04)		514	11	13,2		486	39	30,8		δ (C=O)
414 (0,25)	376,4 (0,16)	367,4 (0,21)	412	2	1,9	1,6	414	0	1,0	-3,2	ν (Mn-Cl)
		402,5 (0,14)	388		4,5		341		48,8		δ (C=C)

4.1.6. Der Reaktionsmechanismus der Allenoxidation mit MnO_3Cl

Das System Allen/Permanganylchlorid konnte leider nicht im Bezug auf seine Grundzustandsreaktivität hin untersucht werden, da die Anregungsenergie in Form von Licht bereitgestellt wurde. Unter den gegebenen Bedingungen bestand keine Möglichkeit, die Reaktion thermisch zu initiieren. In wieweit die Photolyse einen Einfluss auf die Produktbildung hat und wie es zur Bildung der Allenoxid- und Cyclopropanon- MnO_2Cl -Komplexe kommt, soll im Folgenden diskutiert bzw. geklärt werden.

Vor dem Hintergrund der Ergebnisse von literaturbekannten Reaktionen des Allens mit Oxidanzien erscheint die Bildung der beiden Produkte nicht überraschend. Die oxidierende Wirkung von MnO_3Cl auf das kummulierte Doppelbindungssystem des Allens lässt sich am ehesten mit der von Stickstoffdioxid unter ähnlichen Bedingungen vergleichen. So führt die Photolyse einer NO_2 /Allen/Argon-Matrix ebenfalls zur Bildung von Cyclopropanon und Allenoxid.^[273] Daraus wurde ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus abgeleitet, der allein auf dem Angriff an dem zentralen Kohlenstoffatom des Allens beruht. Wird anstelle von NO_2 Ozon in die Matrix eingebettet, werden zusätzlich Acrolein, Glycidaldehyd, CO_2 , Ethylen, Keten und Formaldehyd gebildet.^[274, 275] Molekularstrahlenexperimente mit Allen und Ozon zeigen, dass verschiedene Reaktionskanäle existieren, die die Vielzahl der Produkte erklären.^[278] Des weiteren konnte festgestellt werden, dass der Angriff von Sauerstoff an dem mittleren Kohlenstoffatom des Allens unter anderem zur Bildung von Allenoxid und Cyclopropanon führt. Wird dagegen eines der endständigen Kohlenstoffatome des Allens angegriffen, kann dabei Acrolein gebildet werden.^[278] C. Limberg et al. erklären die Bildung des Cyclopropanon- CrOCl_2 -Komplexes bei der Reaktion von Chromylchlorid mit Allen unter Matrixbedingungen ebenfalls mit einem Angriff an das zentrale Kohlenstoffatom des Allens.^[82] Die hohe Selektivität des Chromylchlorids, mit dem Permanganylchlorid hinsichtlich seiner Reaktivität oft verglichen wird, konnte bei den hier durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden.

Obwohl die Freien Reaktionsenthalpien für die [2+3]-Cycloaddition ($^311^{\text{R}}$) und die sich daraus ergebenden möglichen Produkte ($^512^{\text{R}}$, $^513^{\text{R}}$) deutlich niedriger liegen

als ${}^37^R$ bzw. ${}^38^R$, konnten weder ${}^311^R$ noch ${}^512^R$ bzw. ${}^513^R$ als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Eine ähnliche Situation findet man auch bei der Umsetzung von Tetramethylethylen mit Permanganylchlorid, die ebenfalls nicht zu einer [2+3]-Cycloaddition führt. C. Limberg et al. untersuchten das System mit Hilfe von DFT-Rechnungen und schlugen vor, dass die Größe der in Frage kommenden Reaktionskanäle mitverantwortlich für den Verlauf der Reaktion über einen radikalischen Mechanismus sind.^[79] Der räumliche Bereich um ein Molekül, in dem ein Angriff durch ein Substrat erfolgen muss damit es zu einer erfolgreichen Reaktion kommt, wird als Reaktionskanal bezeichnet. Dieser wird vor allem durch die notwendigen Orbitalwechselwirkungen und sterischen Effekten der beteiligten Moleküle geprägt. Durch die C_{3v} -Symmetrie von MnO_3Cl ist ein symmetrischer Angriff des Olefins, der zur [2+3]-Cycloaddition führt, nur innerhalb der Ebenen einer MnO_2 -Einheit, also aus drei Richtungen, möglich. Der konzertierte Reaktionsmechanismus führt also hier zu einem schmalen Reaktionskanal aufgrund der Orbitalwechselwirkungen.

Betrachtet man den Reaktionsmechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit Permanganylchlorid, so erfolgt ein unsymmetrischer Angriff des Olefins an einer $Mn=O$ -Einheit und die Ausbildung einer Radikal-Zwischenstufe. Der Angriff ist aus verschiedenen Richtungen möglich und kann mit jedem der zwei Kohlenstoffatome erfolgen. Weiterhin ist eine freie Rotation um die entstehende C-O-Bindung während der Reaktion möglich.

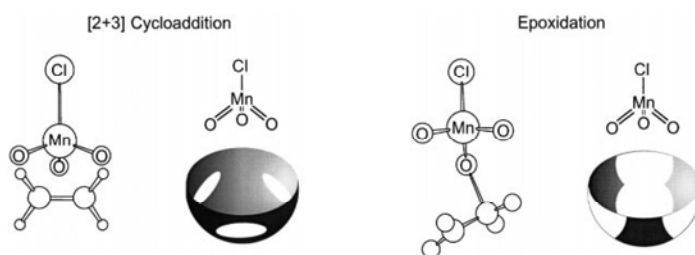
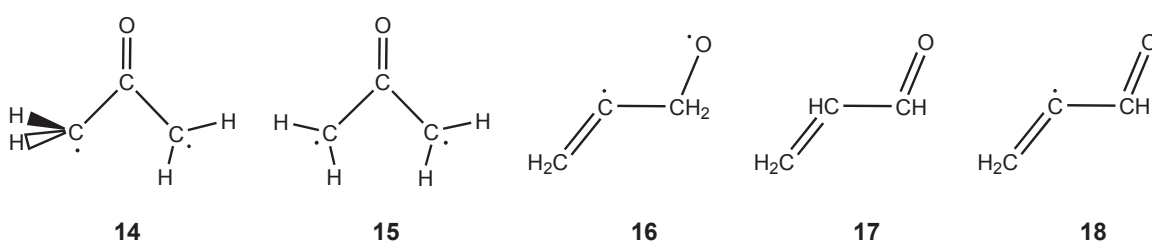


Abbildung 4.4: Darstellung des Reaktionskanals nach Berechnungen von C. Limberg et al. für die Reaktion von MnO_3Cl mit Ethylen.^[79]

Folglich sind die Reaktionskanäle sehr viel breiter (siehe Abbildung 4.4), da die räumliche Anordnung der Edukte zueinander keine so entscheidende Rolle wie bei der [2+3]-Cycloaddition spielt, bei der die Moleküle frontal aufeinander prallen müssen, um zu reagieren. D.h. ein weniger direkter Stoß könnte schon zur

erfolgreichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsbildung führen. Der Mechanismus der Oxidation von Allen mit Sauerstoff (^3P) wird seit langem intensiv untersucht und gilt in wesentlichen Punkten als geklärt.^[278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291] Es lassen sich auch hier viele Parallelen finden, mit deren Hilfe eventuell Rückschlüsse über den Verlauf der Reaktion von Permanganylchlorid mit Allen gezogen werden können.

Zu Beginn der Reaktion von Allen mit Sauerstoff (^3P) erfolgt ein Angriff an das zentrale Kohlenstoffatom^[279] und die Bildung des Triplett Diradikals (Oxyallyl-Radikal) (Schema 4.3, **14** und **15**).^[290] Quantenmechanische Rechnungen haben gezeigt, dass der Angriff des Sauerstoffatoms an das zentrale Kohlenstoffatom gegenüber dem an das terminale um 162,5 kJ/mol (38,58 kcal/mol) begünstigt ist, was vor allem auf die fehlende Möglichkeit der Ausbildung einer Carbonylbindung im Fall des 1-Allenylidoxo-Diradikals (**16**) zurückzuführen ist.^[290] In Übereinstimmung mit Hammond's Postulat liegt der Übergangszustand für den Zentralatomangriff mit 63,5 kJ/mol gegenüber 71,3 kJ/mol für den Angriff an eines der terminalen Kohlenstoffatome ebenfalls tiefer. Mit Hilfe von Molekularstrahlenexperimenten mit Allen und O (^3P) konnte diese Hypothese grundsätzlich bestätigt werden.^[278] Allerdings scheint der Übergangszustand für den Angriff an das zentrale Kohlenstoffatom des Allens mit weniger als 33,5 kJ/mol deutlich niedriger zu liegen, als mit quantenmechanischen Rechnungen vorhergesagt.^[278]



Schema 4.3: Das Oxyallyl-Diradikal mit C_s - (**14**) und C_{2v} -Symmetrie (**15**), das 1-Allenylidoxo-Diradikal (**16**), Acrolein (**17**) und das 1-Allenylidoxo-Radikal (**18**).

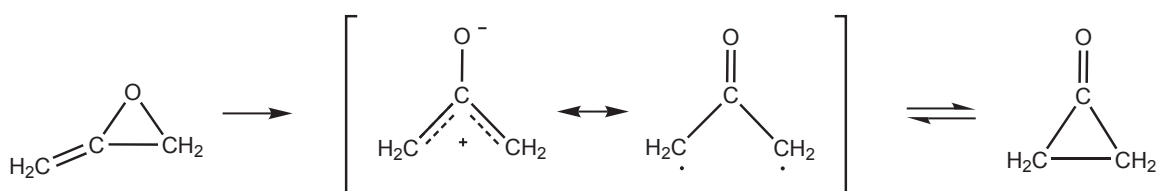
Die selektive Bildung von Cyclopropanon und Allenoxid bei der Oxidation von Allen mit NO_2 unter Matrixbedingungen wurde ebenfalls auf den tiefer liegenden Übergangszustand des Zentralatomangriffs zurückgeführt.^[273] In Gasphasen-^[279], Matrixisolutions-^[274, 275] und Molekularstrahl-^[278] Reaktionen von Sauerstoff (^3P)

mit Allen konnte hingegen auch Acrolein als Produkt nachgewiesen werden. Greift das Sauerstoffatom an eines der beiden terminalen Kohlenstoffatome an, wird intermediär das 1-Allenylidoxo-Diradikals (**16**) gebildet. Anschließend verläuft die Reaktion weiter auf der Triplett-Potentialfläche und führt durch Eliminierung eines Protons zum 1-Allenylidoxo-Radikal (**18**) wie A. M. Schmoltner et al. zeigen konnten.^[278] Die Reaktion kann aber auch durch Intersystem Crossing (ISC) auf die Singulett-Potentialfläche wechseln und durch Protonenumlagerung das stabile Acrolein (**17**) bilden. Es wird davon ausgegangen, dass ähnlich wie beim intermediär gebildeten Diradikal ($\cdot\text{OCH}_2\text{C}\cdot\text{H}_2$) bei der Reaktion von Ethylen mit Sauerstoff (^3P) ISC schnell ist.^[278]

Durch den Angriff an dem zentralen Kohlenstoffatom des Allens wird intermediär das instabile C_s -symmetrische Oxyallylradikal (**14**) gebildet. Anschließend verläuft die Reaktion weiter auf der Triplett-Potentialhyperfläche und führt zum stabilen C_{2v} -symmetrischen Oxyallylradikal (**15**).^[273] Die Relaxation zu den tiefer liegenden Zuständen auf der Triplett-Potentialfläche konkurriert mit dem Intersystem Crossing, das den Ringschluss ermöglicht. In Abhängigkeit vom besetzten Energieniveau aus dem ISC in den Singulett-Zustand erfolgt (zwei Singulett-Zustände können erreicht werden), werden Cyclopropanon oder Allenoxid gebildet.^[273] Quantenmechanische Geometrieoptimierungen haben gezeigt, dass die Minimumstruktur des Oxyallylradikals planar (C_{2v}) ist und um 35,6 kJ/mol niedriger liegt als die der C_s -Form.^[290] Im Grundzustand ($^3\text{B}_2$) und dem 4-8 kJ/mol darüber liegenden ersten angeregten Zustand ($^1\text{A}_1$) von **15** liegt eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung vor und an den CH_2 -Kohlenstoffatomen befindet sich jeweils ein einzelnes Elektron ($\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{=O})\text{C}\cdot\text{H}_2$).^[289] 67 kJ/mol höher liegen die beiden angeregten Zustände $^3\text{B}_1$ und $^1\text{B}_1$, die ein einfach besetztes Orbital am Sauerstoffatom und ein delokalisiertes Elektron (Allylsystem) aufweisen ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}\cdot)\text{C}\cdot\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}(\text{O}\cdot)=\text{CH}_2$).^[289] Hieraus folgt, dass die Bildung von Allenoxid aus dem höher liegenden Zustand $^1\text{B}_1$ erfolgt und Cyclopropanon nach ISC aus dem tiefer liegenden Niveau $^1\text{A}_1$.^[273] Der Wechsel von **14** in das C_{2v} -Konformer und damit die Besetzung der B_1 -Zustände verläuft schnell, wie durch das Abfangen von 2-Allylnitritradikalen in Matrixisolationsexperimenten nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus zeigen die Versuche von H. Frei et al., dass das Produktverhältnis von Cyclopropanon zu Allenoxid abhängig von der Wellenlänge bei der Photolyse ist.^[273] Die Verwendung von kurzwelligem Licht

führt zu einem größeren Allenoxidanteil, da die höher liegenden Zustände stärker besetzt werden. Cyclopropanon wird dementsprechend bei weniger energiereicher Bestrahlung bevorzugt gebildet, wie die Experimente mit Licht der Wellenlängen 580 nm, 537 nm und 514 nm zeigen.

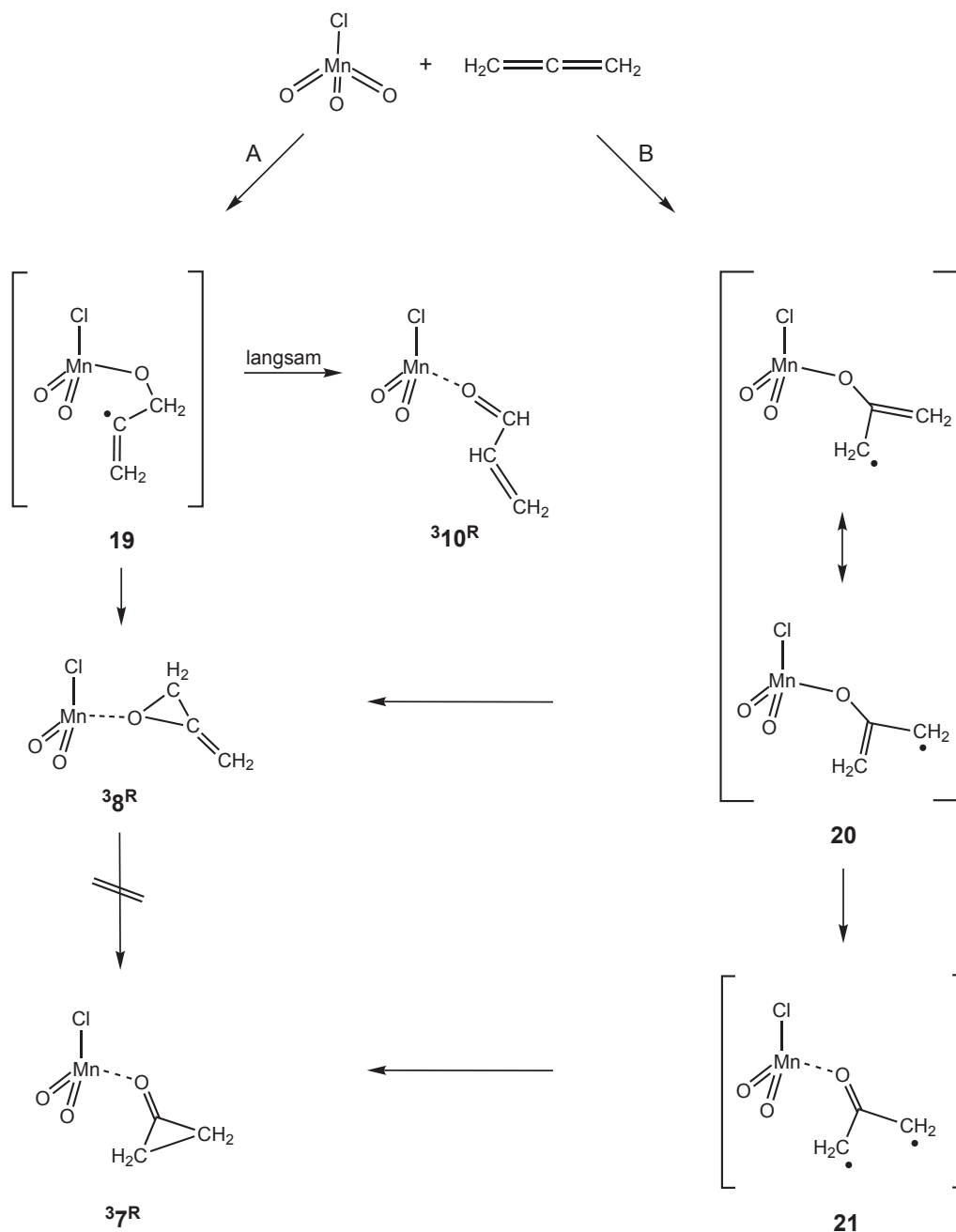
Auch die Umlagerung von Allenoxid zu Cyclopropanon, die Ringöffnung von substituierten Cyclopropanonen zu den entsprechenden Oxyallylen und deren Rückreaktion (Isomerisierung und Racematbildung), werden seit langem intensiv untersucht.^[288, 292, 293] Inzwischen gilt es als gesichert, dass Oxyallyle entscheidende Intermediate darstellen (Schema 4.4).^[292] Ausgehend vom Allenoxid erfolgt zunächst die Ringöffnung und Bildung des Oxyallylintermediats. Anschließend wird durch disrotatorische Drehung der CH₂-Gruppen und Ringschluss Cyclopropanon gebildet. Neueste quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass die beiden Übergangszustände, die Allenoxid bzw. Cyclopropanon mit dem Oxyallylintermediat verbinden, in etwa gleich groß sind und ungefähr 121 kJ/mol betragen. Die Rechnungen zeigen auch, dass Cyclopropanon um ca. 47 kJ/mol niedriger in der Energie liegt als Allenoxid.^[292] Über die elektronischen Zustände während der Umlagerung gibt es dagegen nur wenig neue Informationen. Das intermediär gebildete Oxyallyldiradikal **15** liegt höchstwahrscheinlich im ¹A₁-Zustand vor. Allerdings wird auch oft die zwitterionische Darstellung verwendet, die aber eher dem Übergangszustand von Allenoxid zu Oxyallyl entspricht (siehe Schema 4.4).



Schema 4.4: Umlagerungsreaktion von Allenoxid zu Cyclopropanon über die intermediäre Bildung von Oxyallyl nach den quantenmechanischen Berechnungen von J. Fabian et al.^[292]

Das HOMO des Permanganylchlorids ist im Wesentlichen ein nicht bindendes Elektronenpaar an den Sauerstoffatomen und das LUMO wird hauptsächlich durch die d_{x²-y²}- und d_{z²}-Orbitale von Mangan gebildet.^[271] Die beiden niedrigsten Anregungswellenlängen liegen bei 811 nm (147,5 kJ/mol) und 604 nm (198,1 kJ/mol) und entsprechen dem Charge-Transfer von Sauerstoff bzw. Chlor

in die antibindenden d-Orbitale des Mangans ($p\pi \rightarrow d\pi^*$). Das Allen ist erst mit Licht von Wellenlängen, die kürzer als 175 nm sind, anregbar.^[294] Die eingestrahlte Wellenlänge von 546 nm (219,1 kJ/mol) sollte somit keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Zustände der Edukte haben.



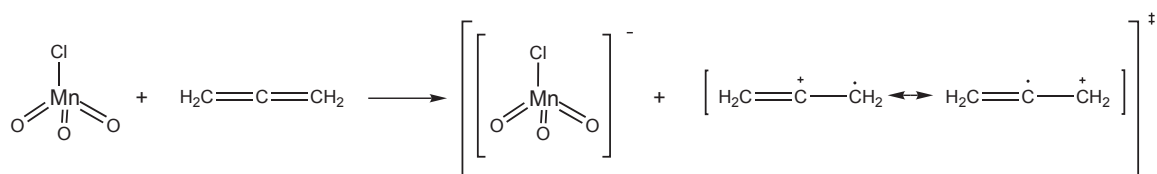
Schema 4.5: Möglicher Reaktionsmechanismus der Photoreaktion von Allen mit Permanganylchlorid unter Matrixisoliationsbedingungen.

Dennoch konnte die Reaktion durch die Photolyse initiiert werden. Auffällig ist,

dass die Wellenlänge von 546 nm gut mit den gewählten Anregungsfrequenzen für die Matrixisolutionsstudien von H. Frei et al. übereinstimmt (580 nm, 537 nm und 514 nm).^[273] Berücksichtigt man die Ergebnisse der Untersuchungen des Reaktionsmechanismus von Allen mit O (³P), der Umlagerungsreaktion von Allenoxid zu Cyclopropanon und die Chromylchlorid- und Permanganylchlorid-Matrixisolutionsstudien von C. Limberg et al.^[79], so ergibt sich der in Schema 4.5 dargestellte Reaktionsverlauf als Arbeitshypothese.

Der Angriff des Permanganylchlorids an eines der terminalen und dem zentralen Kohlenstoffatom des Allens muss in Betracht gezogen werden. Entscheidend für die Bevorzugung von einem der beiden Reaktionswege sind auch hier die energetischen Lagen der Übergangszustände und die Stabilität der Intermediate. Es ist davon auszugehen, dass die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien für die jeweils ersten Schritte der Wege **A** und **B** geringer ist, als bei der Reaktion von Sauerstoff (³P) mit Allen, da das MnO₂Cl die Zwischenstufen stabilisieren kann und keines der Intermediate in der Lage ist, schnell eine Carbonylbindung auszubilden. Allerdings wäre vorstellbar, dass wie bei der O (³P)-Reaktion **20** durch die allylische Stabilisierung des Radikals energetisch tiefer liegt als das Intermediat **19**, das nicht stabilisiert wird.

Auch der *Harpunen-Mechanismus* stellt eine mögliche Beschreibung des Reaktionsverlaufs zu Beginn der Reaktion dar. Dabei springt ein Elektron vom Olefin auf das Permanganylchlorid über (Harpune), während es sich nähert und der Abstand genügend klein geworden ist.^[295] Aufgrund der Coulombanziehung (Leine) der beiden Ionen bewegen sie sich weiter aufeinander zu und es kommt zur Ausbildung einer Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung am dem zentralen oder an einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome. Dies hängt vom Kohlenstoffatom ab, das die positive Ladung im Allen-Radikal-Kation trägt (Schema 4.6). Die Matrixisolutionsuntersuchungen und quantenmechanischen Rechnungen von D. Forney et al. zeigen, dass das Allen-Radikal-Kation D₂-Symmetrie besitzt (Diederwinkel zwischen den beiden CH₂-Gruppen: 45 - 52°).^[296] Über die Position der positiven Ladung im Molekül werden allerdings keine Aussagen gemacht, so dass davon ausgegangen werden muss, dass sich die positive Ladung mit gleich großer Wahrscheinlichkeit sowohl am zentralen, als auch an einem der terminalen Kohlenstoffatome befinden kann und die Reaktion über beide Reaktionswege (**A**, **B**) verlaufen kann.



Schema 4.6: Erster Reaktionsschritt bei der Reaktion von Allen mit Permanganylchlorid nach dem Harpunenmechanismus; Bildung des Radikalkations nach Elektronenübertragung.

Da zunächst keine Entscheidung zu Gunsten eines der beiden möglichen Reaktionswege in Schema 4.5 getroffen werden kann muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktion prinzipiell über beide abläuft. Weiterhin kann man davon ausgehen, dass ebenso wie bei der Reaktion von Permanganylchlorid mit Tetramethylethylen irgendwann auf der Reaktionskoordinate ein Wechsel von der Singulett- auf die Triplett-Potentialfläche stattfindet.^[79] Erfolgt ein Angriff an einem der terminalen Kohlenstoffatome (Weg **A**), wird das Radikalintermediat **19** gebildet, und es besteht die Möglichkeit, dass nach der Umlagerung eines Wasserstoffatoms und Ausbildung einer Carbonylbindung Acrolein (**³8^R**) entsteht. Die Umlagerungsreaktion des 1-Allenylidoxo-Diradikals (**16**) bei der Reaktion von Sauerstoff (**³P**) mit Allen auf der Triplett-Potentialfläche läuft langsam ab und mit hoher Wahrscheinlichkeit sollte auch das Intermediat **19** im Triplett-Zustand gebildet werden.^[278] Die Tatsache, dass kein Acrolein-Mangandioxochloro-Addukt im Spektrum nachweisbar ist, könnte so interpretiert werden, dass auch im Fall von **19** die Umlagerungsreaktion auf der Triplett-Potentialfläche sehr langsam verläuft und so die Bildung von **³8^R** schneller ist. Allerdings konnte im Reaktionskanal für den terminalen Angriff von Sauerstoff (**³P**) an Allen zwar Acrolein, nicht aber Allenoxid nachgewiesen werden.^[278] Dazu kommt, dass die mit DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d)) bestimmte Freie Reaktionsenthalpie von **³10^R** um 150 kJ/mol niedriger liegt als die von **³8^R**. Daher wäre zu erwarten, dass bei einem Verlauf der Reaktion über den Weg **A** zumindest geringe Mengen Acrolein gebildet werden sollten. So wird beispielsweise auch Acrolein als eines der Reaktionsprodukte bei der Photolyse einer Allen/Ozon/Argon-Matrix beobachtet.^[274, 275] Da es keine Hinweise auf Acrolein in den Spektren gibt, liegt die Annahme nahe, dass der Weg **A** nicht beschritten wird. Somit scheint sich Permanganylchlorid im Bezug auf den Angriff an das zentrale Kohlenstoffatom des Allens analog zu Chromylchlorid zu verhalten, welches unter Matrixbedingungen

mit Allen zum Cyclopropanon-Chromoxodichloro-Addukt reagiert.^[82] Der Verlauf der Reaktion über den Weg **B** könnte zur Bildung der Oxyallyl-Mangandioxochloro-Spezies **20** führen. Das mesomeriestabilisierte System **20** könnte nun entweder zu $^3\mathbf{8^R}$ oder ähnlich wie das freie Oxyallyl **15** über die diradikalische Carbonyl-Zwischenstufe **21** zu $^3\mathbf{7^R}$ umlagern. Es würde zur Bildung der Zwischenstufe **21** kommen, weil vor dem Ringschluss durch disrotatorische Drehung der CH₂-Gruppen, eine Carbonyl-Bindung vorhanden sein müsste.

Eine Umlagerungsreaktion von $^3\mathbf{8^R}$ in $^3\mathbf{7^R}$ analog der von freiem Allenoxid zu Cyclopropanon (Schema 4.4)^[292] kommt als möglicher Reaktionsweg auch noch in Frage. Ein Vergleich der Freien Reaktionsenthalpien zeigt, dass $^3\mathbf{7^R}$ um 58 kJ/mol (LANL2DZ) bzw. 60 kJ/mol (6-311G(d)) niedriger liegt als $^3\mathbf{8^R}$. Allerdings veränderten sich weder die Positionen noch die Intensitäten der Produktbanden nach zusätzlicher Photolyse der Produktmatrix für weitere 25 Minuten, so dass eine Umlagerung unter den gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Da davon auszugehen ist, dass die Reaktion wahrscheinlich auf der Triplett-Oberfläche verläuft, sollte ein vergleichsweise langsames Intersystem Crossing auf die Singulett-Potentialfläche (wie bei der Reaktion von O ($^3\mathbf{P}$) mit Allen) entfallen. Anders als erwartet reagiert Permanganylchlorid nicht in jedem Fall in der gleichen Weise mit Allen wie Chromylchlorid unter ähnlichen Bedingungen, obwohl anzunehmen ist, dass der Angriff an dem mittleren Kohlenstoffatom des Allens erfolgt.

Um mehr Klarheit über den Verlauf der Reaktion zu bekommen, und zu prüfen, ob der im Schema 4.5 auf Basis von qualitativen Argumenten vorgestellte Mechanismus auch theoretischen Untersuchungen standhält, war es notwendig, mit Hilfe von DFT-Rechnungen, die Energien der Edukte, Produkte, mögliche Übergangszustände und Intermediate zu berechnen. Aus den so gewonnenen Informationen kann ein möglicher Verlauf der Reaktion abgeleitet werden. So könnte geklärt werden, ob die Reaktion, wie aufgrund der Literatur abgeleitet wurde, nur über den Reaktionsweg **B** verläuft und wie hoch die Energie der Übergangszustände ist.

4.1.7. Der Verlauf der Reaktion

Um den in Schema 4.5 auf Basis von qualitativen Argumenten vorgestellten Mechanismus zu prüfen, ist es wichtig die energetische Lage der Edukte, Zwischenstufen, Übergangszustände und Produkte auf allen relevanten Potentialflächen zu kennen. So könnte der thermodynamische Verlauf der Reaktion verstanden werden.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde versucht, die beteiligten Übergangszuständen und Zwischenstufen zu finden und ihre Frequenzen zu berechnen. Die für die Spektrenberechnung verwendete Basissatz/Funktional-Kombination B3LYP/LANL2DZ erwies sich als ungeeignet. Erst durch den Einsatz des 6-311G(d)-Basissatzes gelang es schließlich, alle Übergangszustände und Zwischenstufen sowie ihre Schwingungsfrequenzen und die Freie Reaktionsenthalpie (298.15°C, 10^{-6} atm) zu bestimmen. Jeder im Folgenden besprochene Übergangszustand hat genau eine imaginäre Schwingung, die in Richtung des nächst tiefer liegenden Minimums zeigt. Die im weiteren Verlauf diskutierten Zwischenstufen haben nur reale Schwingungsfrequenzen.

Übergangszustände werden von nun an mit **TS** gekennzeichnet, und ihre Multiplizität wird durch „¹“ für Singulett bzw. „³“ für Triplett angegeben. In Abhängigkeit vom Reaktionsweg werden die Indizes „_z“ (Zentralatom, Reaktionsweg **B**) oder „_t“ (Terminal, Reaktionsweg **A**) verwendet. Darüber hinaus werden die Übergangszustände mit der Nummer der Zwischenstufe des nächst tiefer liegenden Zustands, zu dem sie führen, gekennzeichnet.

Im Anhang sind graphische Darstellungen der gefundenen Strukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel tabellarisch zusammengefasst. In Abbildung 4.5 sind alle berechneten Übergangszustände und Zwischenstufen in ein Potentialdiagramm mit Angabe der Freien Reaktionsenthalpie dargestellt.

Die Singulett-Übergangszustände für den Angriff von Permanganylchlorid an Allen liegen sehr viel niedriger als die auf der Triplett-Potentialfläche. Die Freien Reaktionsenthalpien von ³_t**TS**₁₉ und ³_z**TS**²² sind in etwa gleich groß ~122 kJ/mol. Der terminale Angriff an eines der Kohlenstoffatome des Allens auf der Triplett-Potentialfläche führt von ³_t**TS**¹⁹ zur Zwischenstufe ³**19**, die 52,3 kJ/mol oberhalb der Edukte liegt. Durch Umlagerung eines Wasserstoffatoms (³_t**TS**¹⁰) gelangt das

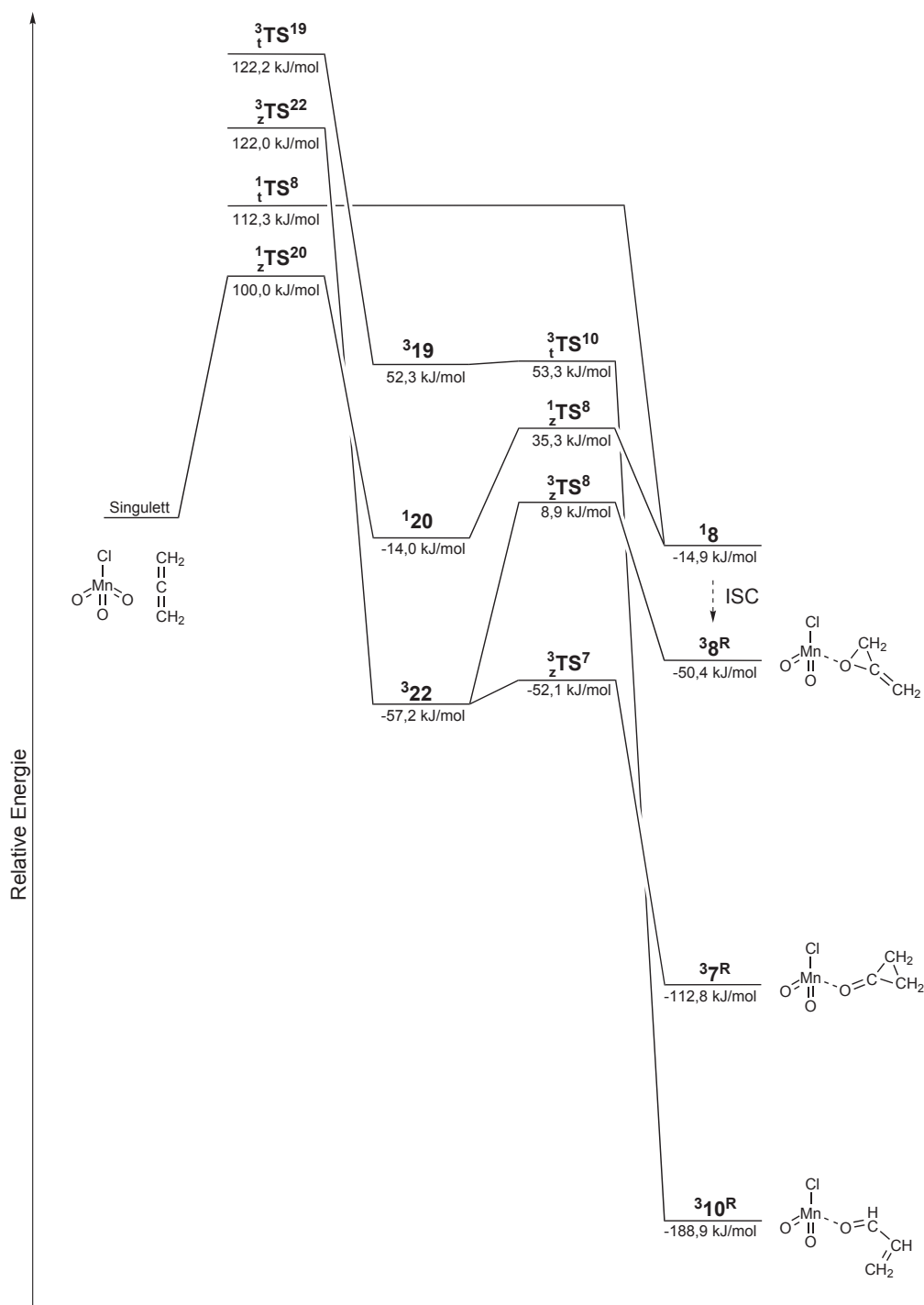
System zum Acrolein-MnO₂Cl-Komplex ³10^R.

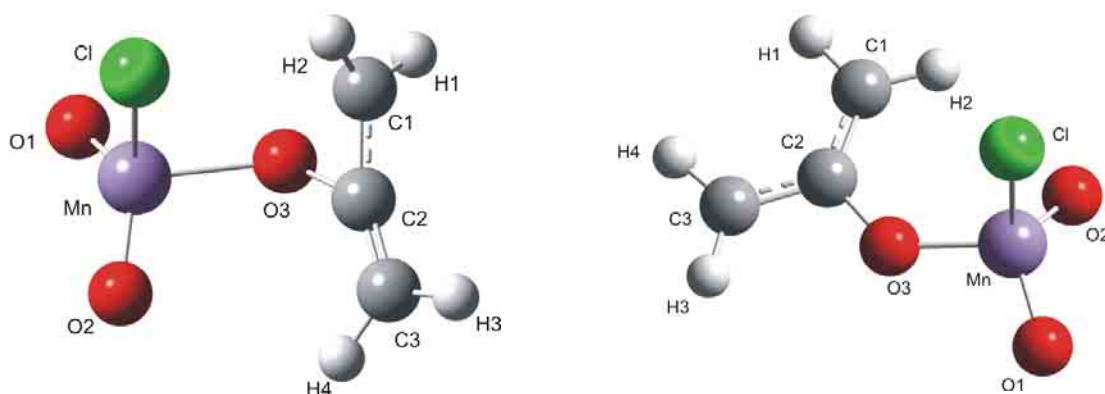
Abbildung 4.5: Potentialdiagramm der Photolysereaktion von Allen mit Permanganylchlorid mit Angabe der berechneten Freien Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm)).

Da ³tTS¹⁰ nur 1 kJ/mol oberhalb der Zwischenstufe ³19 liegt, wird die Umlagerungsreaktion sehr schnell verlaufen. Wäre also bei der Photolyse – auch

wenn die verwendete Wellenlänge dazu keinen Anlass geben sollte (siehe oben) – vor dem Angriff ein Wechsel auf die Triplett-Potentialfläche aufgetreten, so hätte auch $^3\mathbf{10}^R$ als Produkt in den Spektren beobachtet werden müssen. Da dies nicht der Fall ist, verläuft die Reaktion während des Angriffs vermutlich auch auf der Singulett-Potentialfläche. Wie erwartet, wird dort der Angriff an das mittlere Kohlenstoffatom des Allens (Weg **B**) durch einen niedrigeren Übergangszustand charakterisiert: $^1_z\mathbf{TS}^{20}$ besitzt mit 100,0 kJ/mol die niedrigste Energie der vier Übergangszustände.

Der Angriff von MnO_3Cl an eines der beiden terminalen Kohlenstoffatome auf der Singulett-Potentialfläche verläuft über $^1_t\mathbf{TS}^8$ (112,3 kJ/mol) und führt direkt zum Allenoxid-MnO₂Cl-Komplex $^1\mathbf{8}$.

Tabelle 4.8: Graphische Darstellung, ausgewählte Bindungslängen und -winkel der mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) optimierten Zwischenstufen 120 und 322



$^1\mathbf{20}$				$^3\mathbf{22}$			
Mn-Cl	2,198 Å	C2-C3	1,308 Å	Mn-Cl	2,136 Å	C2-C3	1,388 Å
Mn-O1	1,547 Å	Mn-O3-C2	125,3°	Mn-O1	1,551 Å	Mn-O3-C2	133,0°
Mn-O2	1,553 Å	Cl-Mn-O3	93,1°	Mn-O2	1,545 Å	Cl-Mn-O3	102,0°
Mn-O3	1,970 Å	Cl-Mn-O2	111,5°	Mn-O3	1,744 Å	Cl-Mn-O2	109,4°
O3-C1	1,519 Å	C1-C2-C3	159,2°	O3-C1	2,396 Å	C1-C2-C3	124,6°
O3-C2	1,406 Å	Cl-Mn-O3-C2	69,8°	O3-C2	1,365 Å	Cl-Mn-O3-C2	-65,0°
C1-C2	1,431 Å	H1-C1-C3-H3	77,4°	C1-C2	1,395 Å	H1-C1-C3-H3	1,1°

Bei der Reaktion von Sauerstoff (^3P) mit Allen wurde mit Hilfe von

quantenmechanischen Rechnungen ein Energieunterschied von 7,8 kJ/mol für die beiden möglichen Angriffe bestimmt, was mit dem hier gefundenen Energieunterschied von 12,3 kJ/mol zwischen $^1_t\text{TS}^8$ und $^1_z\text{TS}^{20}$ gut in Einklang zu bringen ist.^[289] Von $^1_z\text{TS}^{20}$ aus relaxiert das System zur Zwischenstufe $^1\text{20}$. Dieses besitzt, im Gegensatz zu **20** in Schema 4.5, keine mesomere Struktur, die die radikalische Spezies stabilisieren kann. Dagegen ist das freie Elektron des an das MnO_2Cl gebundenen Oxyallyls ($^3\text{22}$) durch das Allylsystem delokalisiert bzw. mesomeriestabilisiert. Darüber hinaus liegt $^3\text{22}$ um mehr als 50 kJ/mol tiefer als $^1\text{20}$. In Tabelle 4.8 sind $^1\text{20}$ und $^3\text{22}$ zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Ausgehend von $^1\text{20}$ folgt der 49,3 kJ/mol höher liegende Übergangszustand $^1_z\text{TS}^8$, der zum Singulett-Allenoxid- MnO_2Cl -Komplex $^1\text{8}$ führt.

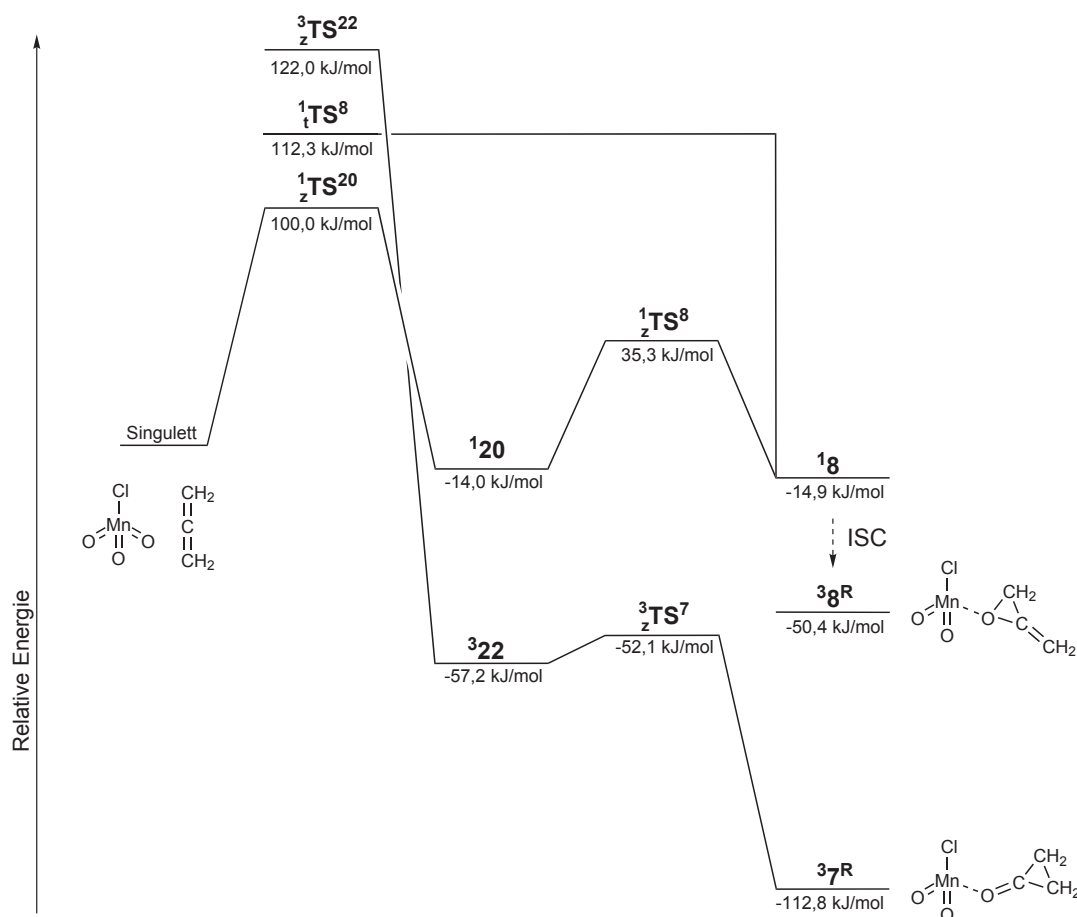


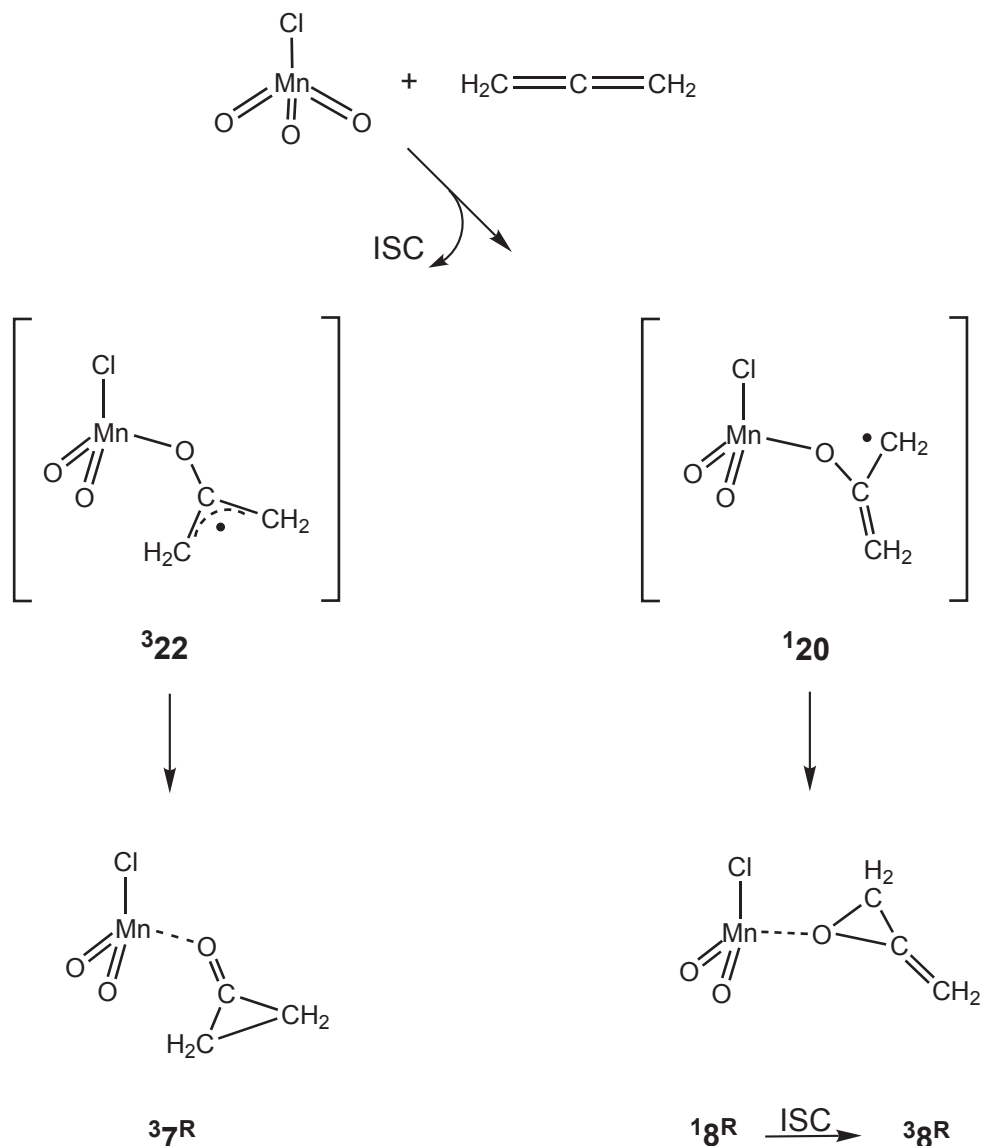
Abbildung 4.6: Vereinfachtes Potentialdiagramm der Photolysereaktion von Allen mit Permanganylchlorid mit Angabe der berechneten Freien Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm)).

Dieser gelangt schließlich nach Geometrierelaxation und Intersystem Crossing in den 35,5 kJ/mol tiefer liegenden Triplett-Zustand $^3\mathbf{8}^R$. Auf der Triplett-Potentialfläche existieren zwei mögliche Übergangszustände ($^3_z\mathbf{TS}^8$, $^3_z\mathbf{TS}^7$) die von $^3\mathbf{22}$ entweder zum Cyclopropanon-MnO₂Cl-Komplex $^3\mathbf{7}^R$ oder zu $^3\mathbf{8}^R$ führen. Da $^3_z\mathbf{TS}^7$ 60 kJ/mol niedriger liegt als $^3_z\mathbf{TS}^8$ und nur 5,1 kJ/mol höher als $^3\mathbf{22}$ wird $^3_z\mathbf{TS}^7$ gebildet, zumal $^3\mathbf{7}^R$ das thermodynamisch stabilere Produkt ist. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass es sich bei der in Schema 4.5 vermuteten Zwischenstufe $\mathbf{21}$, die auf keiner der untersuchten Potentialflächen gefunden wurde, offensichtlich um den Übergangszustand $^3_z\mathbf{TS}^7$ handelt.

Die Reaktion verläuft auf der Singulett-Potentialfläche über $^1_z\mathbf{TS}^{20}$ und möglicherweise auch über den 12,3 kJ/mol darüber liegenden Übergangszustand $^1_t\mathbf{TS}^8$. Damit erklärt sich die Bildung von $^3\mathbf{8}^R$, nicht aber die von $^3\mathbf{7}^R$. Daher muss ein Teil der Reaktion nach dem Überqueren eines Singulett-Übergangszustandes auf der Triplett-Potentialfläche weiter verlaufen, da es nur dort zur Bildung von $^3\mathbf{7}^R$ kommen kann. In Abbildung 4.6 sind die drei relevanten Potentialverläufe dargestellt. Ähnlich wie bei der Reaktion von Permanganylchlorid mit Tetramethylethylen ist ein Wechsel auf die Triplett-Potentialkurve nach erfolgtem Angriff an das Olefin möglich, wenn sich die Potentialkurven kreuzen.^[82] Das kann vor allem an Punkten auf der Potentialfläche geschehen an denen die Energien und Geometrien der beiden Potentialflächen sehr ähnlich sind. Betrachtet man sowohl die Strukturen der Übergangszustände von $^1_z\mathbf{TS}^{20}$ und $^3_z\mathbf{TS}^{22}$ sowie die der Zwischenstufen $^1\mathbf{20}$ und $^3\mathbf{22}$ erscheint es sehr wahrscheinlich, dass sich die Potentialkurven auf dem Weg zwischen $^1_z\mathbf{TS}^{20} \rightarrow ^1\mathbf{20}$ bzw. $^3_z\mathbf{TS}^{22} \rightarrow ^3\mathbf{22}$ kreuzen. Auch die tiefer liegende Minimumstruktur $^3\mathbf{22}$ begünstigt den Wechsel zusätzlich. Um den Punkt, an dem sich die Potentialkurven kreuzen zu bestimmen, wurde erfolglos versucht die intrinsische Reaktionskoordinate (IRC) zu berechnen (die Rechnungen brachen jeweils nach wenigen Schritten ab). Das hier beschriebene Reaktionsverhalten ist nicht ungewöhnlich für Oxidationsreaktionen mit Übergangsmetallverbindungen und wird als Two-State Reactivity (TSR) bezeichnet.^[297, 298] Es kommt nicht zu einem vollständigen Wechsel, sondern ein Teil verbleibt auf der Singulett-Potentialkurve, d.h. die Reaktion läuft parallel auf 2 Potentialflächen ab. Dadurch erklären sich die beiden Reaktionsprodukte $^3\mathbf{7}^R$ und $^3\mathbf{8}^R$. In Schema 4.8 ist der abgeleitete Mechanismus für die Photolyse einer Allen/Permanganylchlorid/Argon-Matrix im Fall des Angriffs von MnO₃Cl an dem

zentralen Kohlenstoffatom dargestellt.

Das MnO_3Cl greift das mittlere Kohlenstoffatom des Allens im Singulett-Zustand an, d.h. ein Angriff an eines der terminalen Kohlenstoffatome (via $^1\text{TS}^8$) kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. Ein Teil der Reaktion wechselt anschließend auf die Triplett-Potentialfläche.



Schema 4.8: Der Reaktionsmechanismus für den Fall des Angriffs an dem zentralen Kohlenstoffatom des Allens bei der Photoreaktion von Allen mit Permanganylchlorid unter Matrixisoliationsbedingungen.

Dort wird nach durchlaufen der Zwischenstufe $^3\mathbf{22}$ der Cyclopropanon- MnO_2Cl -Komplex gebildet. Gleichzeitig entsteht das Allenoxid-Addukt auf der Singulett-

Potentialfläche und wechselt erst dann in den thermodynamisch stabileren Triplett-Zustand (ISC).

Mögliche Gründe für das abweichende Reaktionsverhalten im Vergleich zu Chromylchlorid werden nun auch klar. Die Oxidation von Allen mit CrO_2Cl_2 findet scheinbar ausschließlich auf der Triplett-Potentialfläche statt und führt somit nur zur Bildung des Cyclopropanon- CrOCl_2 -Komplexes. Die Wahrscheinlichkeit für eine Spinumkehr ist scheinbar stark erhöht und könnte durch einen geringen Abstand der beiden Potentialflächen zueinander oder insbesondere durch eine begünstigte Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden. Das Reaktionsverhalten von MnO_3Cl liegt also gerade zwischen dem des Permanganat, von dem bekannt ist, dass es nur auf der Singulett-Potentialfläche reagiert, und dem des Chromylchlorid.

Da es sich bei der untersuchten Reaktion um eine Photolysereaktion handelt und daher nicht klar ist, ob hier die Grundzustandsreaktivität untersucht wurde, stellt sich die Frage, ob es ohne Aktivierung durch Licht zu einem vollständigen Wechsel des Systems auf die Triplett-Potentialfläche nach dem Angriff kommt. Die Frage kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da es bisher nicht gelungen ist, MnO_3Cl und Allen mit Hilfe der Matrixisolationstechnik ohne Photolyse zur Reaktion zu bringen.

4.1.8. Resümee

Das System Permanganylchlorid/Allen wurde in einer Argonmatrix durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 546 nm zu Reaktion gebracht und die entstandenen Komplexe $^3\mathbf{7^R}$ und $^3\mathbf{8^R}$ konnten mit Hilfe der IR-Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert werden. Aufgrund der hohen Selektivität der Photolysereaktion von Chromylchlorid mit Allen unter Matrixbedingungen, die zur ausschließlichen Bildung eines Cyclopropanon-Komplexes führt, wurden die Gründe für das andersartige Reaktionsverhalten von MnO_3Cl gesucht. Dazu wurden die Ergebnisse zunächst vor dem Hintergrund der Kenntnisse zur Oxidation von Allen mit Sauerstoff (^3P), die schon seit langem Gegenstand der Forschung ist und deren Mechanismus im Wesentlichen als geklärt gilt, sowie

auch die Resultate von Untersuchungen zum System Olefin/Permanganylchlorid diskutiert. Ein Vorschlag für den Reaktionsverlauf wurde erarbeitet (siehe Schema 4.5), der aber in manchen Punkten fraglich blieb und somit einer genaueren quantenmechanischen Analyse bedurfte. Daraus ergab sich ein Potentialdiagramm, mit dessen Hilfe der Verlauf der Reaktion erklärt werden konnte. Es stellte sich heraus, dass Permanganylchlorid mit Allen sowohl auf der Singulett- als auch auf der Triplett-Potentialfläche reagiert. Nach dem Angriff von Permanganylchlorid an Allen auf der Singulett-Potentialfläche kommt es zu einem teilweisen Wechsel in den Triplett-Zustand, in dem die mesomeriestabilisierte Oxyallyl-Manganat-Spezies ³**22** intermediär gebildet wird, bevor der Cyclopropanon-MnO₂Cl-Komplex entsteht (siehe Schema 4.8). Auf der Singulett-Potentialfläche wird die Zwischenstufe ¹**20** gebildet, bevor das System zu ¹**8**^R reagiert. Anschließend gelangt es durch ISC und Geometrierelaxation in den Triplett-Zustand.

Das abweichende Reaktionsverhalten im Vergleich zu Chromylchlorid, mit dem Permanganylchlorid verglichen wird, ist wahrscheinlich auf die Two-State-Reactivity im Fall von MnO₃Cl/Allen zurückzuführen, während die Reaktion von CrO₂Cl₂ mit Allen scheinbar ausschließlich auf der Triplett-Potentialfläche verläuft. Es wird vermutet, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Spinumkehr aufgrund eines geringen Abstands der Singulett- bzw. Triplett-Potentialflächen oder durch eine bevorzugte Spin-Bahn-Kopplung begünstigt ist.

Inwieweit die Photolyse Einfluss auf das Reaktionsverhalten hat, konnte nicht geklärt werden, da es dazu im Bezug auf seine Grundzustandsreaktivität untersucht werden muss. C. Limberg et al. gelang die thermisch induzierte Reaktion von MnO₃Cl in Kontakt mit Tetramethylethylen und zeigt, dass es zu einem vollständigen Wechsel auf die Triplett-Potentialfläche im Übergangszustand des Angriffs an das Tetramethylethylen kommt.^[79]

Komplexverbindungen mit Mangan als Zentralatom sind von großer Bedeutung für die Katalyse^[89] und spielen auch in biologischen Systemen wie dem Photosystem II eine zentrale Rolle.^[299] Ein besseres Verständnis des Reaktionsverhaltens von nicht komplexierten Manganoxo-Einheiten bildet die Grundlage für die Entwicklung von neuen selektiveren Oxygenierungsreagenzien und Katalysatoren. Die Untersuchung des Systems Permanganylchlorid/Allen sollte einen Beitrag dazu leisten indem einige offene Fragen beantwortet wurden.

4.2. Synthese einer Vanadium-Silsesquioxanverbindung als Modell einer potentiell aktiven Spezies auf der Katalysatoroberfläche bei der oxidativen Dehydrierung (ODH)

4.2.1. Motivation

Auf dem Gebiet der oxidativen Dehydrogenierung besteht ein großes Interesse an Modellverbindungen der als aktive Zentren vermuteten VO_4 -Spezies. Gefragt sind vor allem Vanadium-Silsesquioxane, an denen der Einfluss des Trägermaterials und die katalytische Wirkung des Vanadiums untersucht werden kann. Die bis heute einzige vollständig charakterisierte Vanadium-Silsesquioxan-Verbindung liegt im Festkörper als Dimer vor (**5**). In Lösung steht sie im Gleichgewicht mit dem weitaus interessanteren Monomer **4**, das als Modell für ein über vicinale Silanolgruppen gebundenes aktives Vanadium(V)oxid-Zentrum betrachtet werden kann. Es ist aber nur unzureichend charakterisiert, da es nicht isoliert werden konnte.

Da bisher nur wenig über geminale und isolierte Vanadium-Spezies als aktive Zentren bei der ODH bekannt ist, war ein Ziel, eine Vanadium-Modellverbindung mit dem von R. Duchateau et al. synthetisierten Silsesquioxan **6** herzustellen.^[166] Wie bereits beschrieben, zeigt **6** offensichtlich ähnliche chemische Eigenschaften wie die geminalen Silanolgruppen auf Silikaoberflächen. Darüber hinaus sollten die erfolgreich synthetisierten Vanadium-Silsesquioxan-Verbindungen auf ihre Fähigkeit hin, als Oxidationskatalysator zu fungieren, getestet werden.

4.2.2. Vorbemerkungen

Ein wesentliches Problem bei der Synthese von Vanadium-Silsesquioxanen besteht in der begünstigten Bildung von Polyvanadaten. Mit der Aufweitung der Koordinationssphäre durch Verkettung wird so möglicherweise eine Stärkung der prinzipiell schwachen $\text{O}(\text{p}\pi)\text{-V}(\text{d}\pi)$ -Bindung erreicht. Diese Problematik

diskutierten F.J. Feher et al. bereits anhand von ^{51}V -NMR-Signalverschiebungen und der ermittelten Bindungswinkel in **5**.^[300] Obwohl (Vanadium-) Silsesquioxane oft nur sehr schlechte Kristallisationseigenschaften besitzen, ist man bei der Charakterisierung der Verbindungen insbesondere auf die Röntgenstrukturanalyse angewiesen. Die Strukturaufklärung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gelingt häufig nicht, da die organischen Substituenten der an der Struktur des Silsesquioxan-Käfigs beteiligten Siliziumatome mit Hilfe von ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zwar relativ einfach detektiert werden können, diese aber oft nur wenige Hinweise auf die Struktur des Silizium-Sauerstoff-Gerüsts liefern. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie gibt Auskunft über die in der Verbindung enthaltenen chemisch unterschiedlichen Siliziumatome und kann daher für erste Vermutungen zur Konstitution herangezogen werden. Da Vanadium(V)-Verbindungen diamagnetisch sind lassen sie sich im Gegensatz zu den paramagnetischen Vanadium(IV)-Verbindungen sehr gut mittels der ^{51}V -NMR-Spektroskopie untersuchen. Auch hier können im Wesentlichen nur Aussagen über die Anzahl chemisch verschiedener Vanadium(V)-Spezies getroffen werden. Über die exakte Lage der V=O- bzw. V-O-V-Valenzschwingungen der verschiedenen vermuteten aktiven Spezies auf der Silika-Oberfläche von ODH-Katalysatoren herrscht bis heute noch keine vollkommene Klarheit. Daher ist die IR-Spektroskopie von Vanadium-Silsesquioxan-Verbindungen von besonderem Interesse, da sich aus der Lage der Banden in den Modellverbindungen unmittelbare Rückschlüsse über die Art der Spezies auf der Katalysatoroberfläche ergeben. Darüber hinaus könnten die mit theoretisch Rechnungen bestimmten V=O- bzw. V-O-V-Schwingungen mit den experimentell ermittelten verglichen werden.

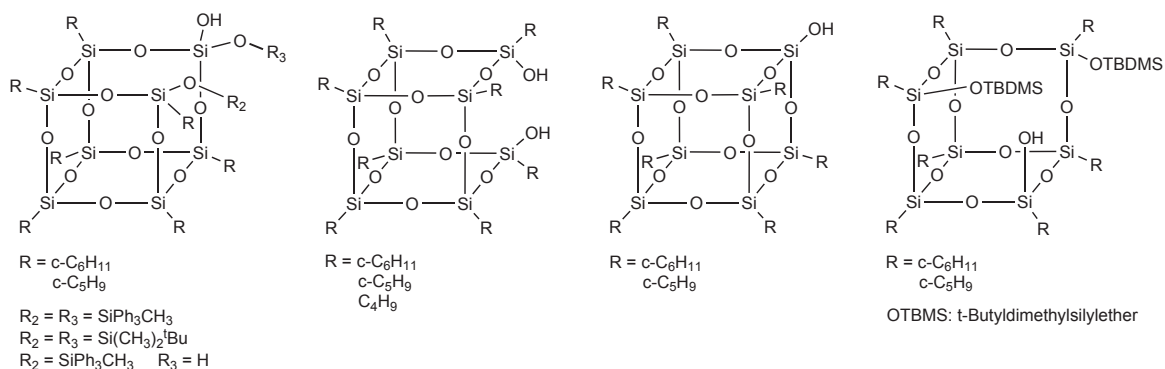


Abbildung 4.7: Silsesquioxane, die mit VOCl_3 , VCl_4 , VOCl_2 , $\text{VO}(\text{iOPr}_3)$, Cp^*_2VCl und $\text{VO}(\text{acac})_2$ umgesetzt wurden.

Neben der im Folgenden besprochenen Synthese einer neuen Vanadium-Silsesquioxan-Verbindung wurden auch zahlreiche andere Versuche durchgeführt, um eine möglichst breite Palette an Modellverbindungen zu erhalten. Abbildung 4.7 zeigt eine Auswahl der eingesetzten Silsesquioxane, die mit VOCl_3 , VCl_4 , VOCl_2 , $\text{VO}(\text{iOPr}_3)$, Cp^*_2VCl und $\text{VO}(\text{acac})_2$ leider erfolglos umgesetzt wurden.

4.2.3. Synthese von Bis-[7-Diphenylmethylsiloxyl-3,5,7,11,13,15-heptacyclopentyl-tetracyclo[7,3,3,1^{5,11}]-octasiloxan-1dioxy-isopropoxyvanadat(V)]

Da Cyclohexyl-Silsesquioxane gegenüber ihren Cyclopentyl-Analoga bessere Kristallisationseigenschaften besitzen, wurde analog zur Synthesevorschrift für **6** das Cyclohexylderivat **23** hergestellt. In Abbildung 4.8 ist die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur der Verbindung im Festkörper dargestellt. Auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird hier verzichtet, da sie mit denjenigen von **6** weitestgehend übereinstimmen.

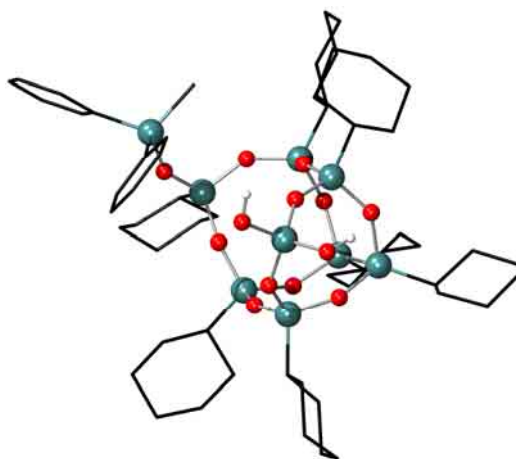
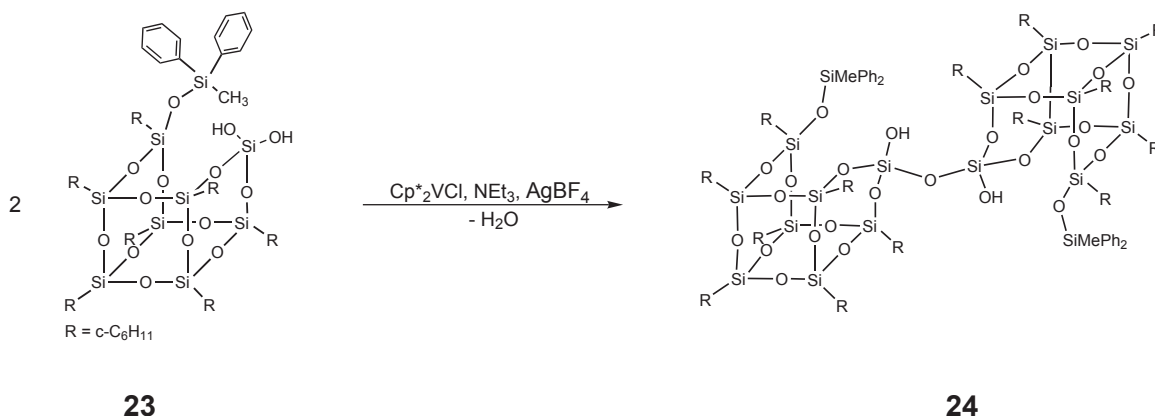


Abbildung 4.8: Darstellung der mit Röntgenstrukturanalyse ermittelten Struktur des Cyclohexyl-Silsesquioxan-diols **23**.

Darüber hinaus wurde versucht, zwei Moleküle **23** in einer Kondensationsreaktion zu einem dimeren Silsesquioxandiol **24** zu verbinden, um damit ein gebundenes

Vanadiumatom sterisch abzuschirmen. Trotz zahlreicher Versuche **24** analog der literaturbekannten Vorschrift für das Cyclopentyl-Derivat zu synthetisieren, gelang dies nicht. Erst bei der Reaktion von Cp^*_2VCl , mit **23** in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat und Triethylamin fiel **24** als Nebenprodukt in Form kleiner Kristalle an (siehe Schema 4.9).



Schema 4.9: Die Kondensationsreaktion von **23** zu **24** verlief als Nebenreaktion beim Versuch der Umsetzung von **23** mit Cp^*_2VCl .

Diese konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden und ergaben die in Abbildung 4.9 dargestellte Molekülstruktur. Da auch in diesem Fall das Cyclopentylderivat bereits literaturbekannt ist,^[166] und die chemischen Eigenschaften und Daten mit den in der Literatur angegebenen Werten gut übereinstimmen, wird auf eine Strukturdiskussion verzichtet. Das Cyclohexyl-Silsesquioxan **23** wurde außerdem mit Vanadium(V)oxytriospropoxid in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und Reinigung deutete das ^{51}V -NMR-Spektrum nicht auf die Bildung der gewünschten Verbindung hin, da eine Vielzahl von breiten und schmalen Signalen in den Spektren zu sehen waren. Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight) sollte helfen, die unbekannte Substanz zu identifizieren. Überraschenderweise waren eine Vielzahl von M^+ -Peaks bis weit über 5000 m/z zu sehen, die einen konstanten Abstand von ca. 1350 m/z zu einander hatten.

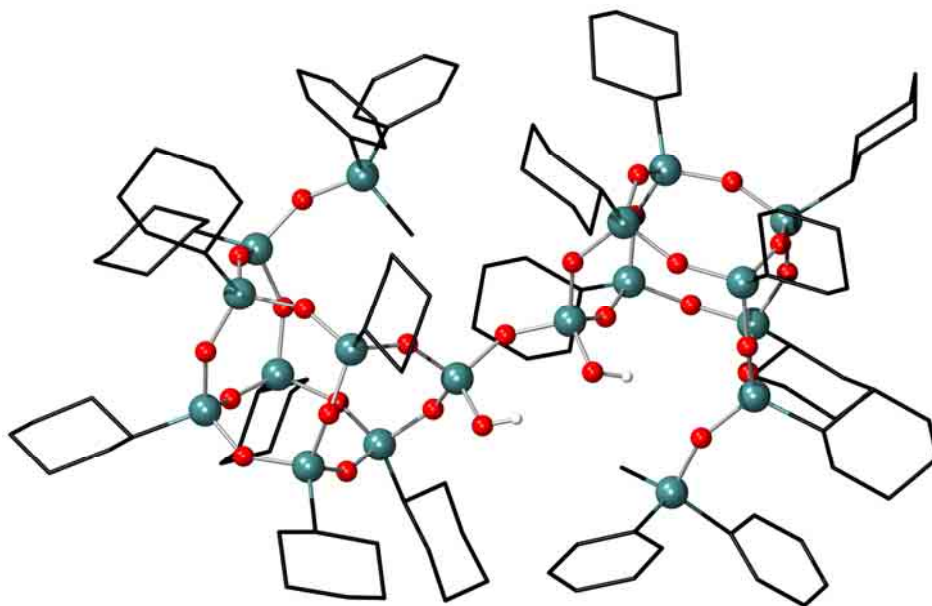
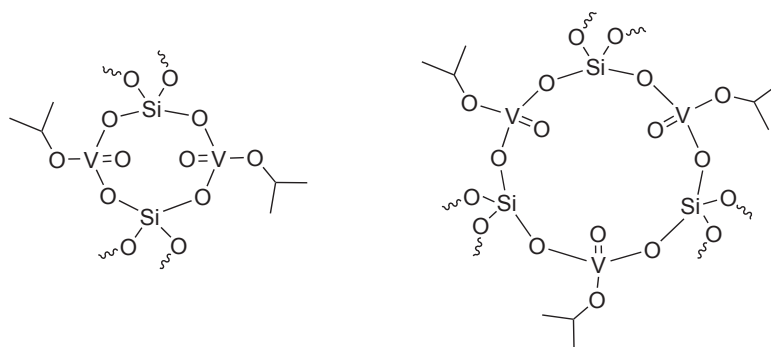


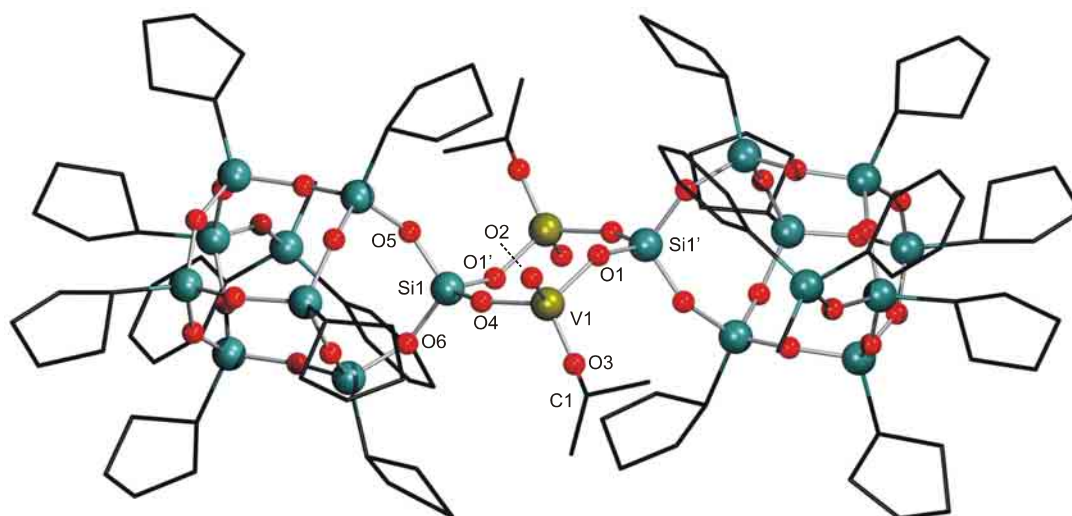
Abbildung 4.9: Darstellung der mit Röntgenstrukturanalyse ermittelten Struktur des kondensierten Cyclohexyl-Silsesquioxan-diols **24**.

Da auch **23** zusammen mit einem Molekül $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})$ eine sehr ähnliche Masse (1355 m/z) besitzt, wurde vermutet, dass es sich um eine Mischung aus polymeren, cyclischen Vanadium-Silsesquioxan-Verbindungen handelte, bei der das Vanadium stets verbrückend zwischen zwei Silsesquioxanen gebunden ist (siehe Schema 4.10). Der Versuch, die Verbindungen zu trennen, verlief erfolglos. Dagegen bildeten sich nach der Aufarbeitung der Umsetzung von **6** mit $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (Schema 4.11) schon sehr schnell Kristalle, die sich aber nicht mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersuchen ließen.



Schema 4.10: Die vermutete Struktur der polymeren Silsesquioxanverbindungen nach der Umsetzung von **23** mit Vanadium(V)oxytriisopropoxid.

Mit einem großen Überschuss Hexan wurden die Kristalle gelöst und eine verdünnte Lösung hergestellt, damit es durch eine langsamere Kristallisation zur Bildung von Einkristallen kommen konnte. Nach sechs Monaten konnten diese erhalten werden und es gelang die Röntgenstrukturanalyse einer neuartigen Vanadium-Silsesquioxan-Verbindung. In Abbildung 4.10 ist die Struktur von Bis-[7-Diphenylmethylsiloxyl-3,5,7,11,13,15-heptacyclopentyl-tetracyclo [7,3,3,1^{5,11}]-octasiloxan-1dioxy-isopropoxyvanadat(V)] (**25**) dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass es sich bei **25** um die dimere Struktur in Schema 4.10 handelt. Offensichtlich kann ein Vanadiumzentrum nicht gleichzeitig an beide geminale Siloxid-Gruppen von **6** binden: Nachdem die erste Si-OH-Gruppe mit (ⁱPrO)₃V=O reagiert hat, kommt es zu einer weiteren Reaktion des entstandenen (HO)Si-O-V(O)(OⁱPr)₂ mit einem weiteren Silsesquioxanmolekül **6** über eine interne Alkohol-Eliminierung. Die verbleibenden beiden Si(OH)-Gruppen (eine an jedem Silsesquioxan) ermöglichen eine analoge Reaktion mit einem weiteren (ⁱPrO)₃V=O. Es resultiert eine Struktur bei der zwei Vanadyl-Einheiten über zwei Silsesquioxane verbrückt sind. Die Koordinationssphäre an jedem der beiden Vanadiumzentren wird durch ein verbleibendes Isopropoxid-Molekül vervollständigt, so dass Vanadium leicht verzerrt von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Darüber hinaus bilden die beiden verbrückenden Vanadium-Atome zusammen mit den zwei Silsesquioxandiolen einen achttatomigen Ring, in dessen Mitte sich das Inversionszentrum der Verbindung befindet. Im Vergleich zu **5** ist die Bindungslänge zum terminalen Sauerstoffatom O2 mit 1.663(9) Å um ungefähr 0,1 Å länger.



Si1-O4-V1	147,9(5)	O2-V1-O3	98,4(8)	Si1-O1'	1,617(6)	V1-O2	1,663(9)
O4-V1-O1	111,5(2)	O4-Si1-O1'	109,7(4)	Si1-O5	1,565(10)	V1-O3	1,562(21)
V1-O3-C1	136,9(13)	O5-Si1-O6	110,9(3)	Si1-O6	1,601(6)	V1-O4	1,734(8)
V1-O1-Si1'	144,7(5)	Si1-O4	1,609(8)	V1-O1	1,736(6)	O3-C1	1,493(23)

Abbildung 4.10: Darstellung der mit Röntgenstrukturanalyse ermittelten Struktur von Bis-[7-Diphenylmethylsiloxyl-3,5,7,11,13,15-heptacyclopentyl-tetracyclo[7,3,3,1^{5,11}]-octasiloxan-1dioxyisopropoxyvanadat(V)] **25** und ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°].

Der Abstand von Vanadium zu den Sauerstoffatomen der Silsesquioxane entspricht den axialen VO-Werten in **5**. Dagegen stimmen die fast perfekten Tetraederwinkel von **5** nicht sehr gut mit **24** überein, was vor allem an der Bindung zum Isopropoxid-Liganden liegt (O2-V-O3 98,4(8)°). Die beiden Vanadiumatome sind 4,429(3) Å und die beiden Silizium-Atome Si1 und Si1' 4,632(4) Å voneinander entfernt.

Es wurde ein IR- und ein Raman-Spektrum der Verbindung aufgenommen, um die Lage der V=O-Valenzschwingung zu ermitteln. Es zeigte sich, dass im entscheidenden Bereich zwischen 1000-850 cm⁻¹ mehrere starke Absorptionsbanden liegen, so dass eine exakte Zuordnung nicht möglich war. Daher wurde versucht, mit Hilfe von DFT-Rechnungen (BP86/LANL2DZ) die Schwingungsfrequenzen zu berechnen, um so eine Zuordnung treffen zu können. Leider wurde der Computer aufgrund eines technischen Fehlers während der

Laufzeit zum Absturz gebracht und die entscheidende Datei nach sieben Monaten Rechenzeit zerstört.

Um zu überprüfen, ob **25** in Lösung mit einer Monomeren-Form im Gleichgewicht steht, wurde eine Lösung in CDCl_3 hergestellt und ein ^{51}V -NMR-Spektrum aufgenommen. Ein Singulett bei -681,8 ppm zeigte, dass nur **26** in Lösung vorlag. Eine weitere Messung nach zwei Tagen lieferte das gleiche Ergebnis. Damit ist davon auszugehen, dass, selbst wenn es eine monomere Form gibt, **24** thermodynamisch stabiler ist und unter den gegebenen Bedingungen das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von **24** verschoben ist.

4.2.4. Untersuchung der katalytischen Aktivität

M. Futjihira et al. zeigten 1981, dass katalytische Mengen Titandioxid in einer wässrigen Lösung und Sauerstoffatmosphäre bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe in der Lage sind, Benzol zu Phenol zu oxidieren.^[301] 1997 griffen K. Wada et al. die Methode auf und testeten Vanadium-Verbindungen in einer Photolysereaktion auf ihre Aktivität bei der Oxidation von Benzol zu Phenol und Cyclohexan zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon.^[179] Auf diese Weise ist auch die katalytische Wirksamkeit der neuen Vanadium-Silsesquioxan-Verbindung **25** getestet worden. Es wurden daher zwei Testlösungen hergestellt, von denen die eine Benzol und Acetonitril zu gleichen Teilen enthielt und die andere reines Cyclohexan. Ein interner Standard (Brombenzol) wurde hinzugefügt, um nach der Aufarbeitung die Konzentration der Oxidationsprodukte ins Verhältnis setzen zu können. Neben **25** wurden zum Vergleich auch das Cyclohexyl-Silsesquioxandiol **23**, das Vanadium-Silsesquioxan **5**, Vanadylacetylacetonat und die Reaktionslösung getestet. Die Bestrahlung erfolgte mit einer 200 W Quecksilberdampf-Lampe in einem Abstand von 25 cm zum Reaktionsgefäß, das mit 1,6 bar Sauerstoff gefüllt und mit einem Young-Hahn verschlossen war. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss an die sechsstündige Bestrahlung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, um die Vanadiumverbindungen zu zersetzen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wurde die Lösung mit Hilfe eines GC/MS-Gerätes untersucht und die Konzentration der entstandenen Produkte mit Hilfe einer zuvor erstellten

Eichkurve ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Untersuchung auf katalytische Aktivität gegenüber der Oxidation von Benzol. Die Reaktionslösung bestand aus: 10 ml Benzol, 10 ml Acetonitril und Katalysator. Als interner Standard wurde Brombenzol (6,4 mmol/l) verwendet.

Katalysator	Phenol		TON
	μmol	mmol/l	
	-	1,40	28
VO(acac) ₂	49,6	3,96	79
23	50,4	0,79	16
5	56,6	7,26	145
25	50,0	5,05	101

Daraus ergaben sich die in den Tabellen 4.9 und 4.10 angegebenen Umsätze bzw. Turn Over Zahlen (TON). Es lässt sich gut erkennen, dass **5** bei der Oxidation von Cyclohexan und Benzol am aktivsten von allen getesteten Verbindungen ist. Zwar zeigt die neue Verbindung **25** auch katalytische Eigenschaften bei der Bildung von Phenol, doch liegen die Turn Over Zahlen um mehr als ein Fünftel niedriger als die von **5**. Die Anwesenheit von **23** wirkt sich offensichtlich negativ auf die Photooxidation aus, denn die Konzentration von Phenol in der Lösung betrug nur etwas mehr als die Hälfte der reinen Reaktionslösung (siehe Tabelle 4.9). In Tabelle 4.10 fällt auf, dass **25** eine höhere Selektivität besitzt, da nur 18 μmol Cyclohexanon aber 100 μmol Cyclohexanol gebildet wurden. Die Cyclohexyl-Silsesquioxandiol-Verbindung **23** zeigt gegenüber Benzol und Cyclohexan in etwa die gleiche Aktivität wie die reine Reaktionslösung. Dagegen zeigt Vanadylacetylacetonat bei beiden Photolysereaktionen durchschnittlich gute Eigenschaften.

Vergleicht man die beiden Tabellen der Photolysereaktionen miteinander stellt man fest, dass die TON-Werte bei der Photooxidation von Cyclohexan deutlich höher sind. Die Vanadium-Silsesquioxan-Verbindungen **5** und **25** zeigen hier beide eine recht gute katalytische Aktivität im Vergleich zur Oxidation von Benzol zu Phenol, bei der nur sehr geringe Umsätze festgestellt werden konnten.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse für die reine Lösung, VO(acac)₂

und **5** mit den Literaturwerten, so können diese prinzipiell bestätigt werden. Allerdings kann festgestellt werden, dass die leicht veränderten Bedingungen, wie ein um 0,6 bar erhöhter Druck oder die größere Menge an Katalysator, eine deutliche Verbesserung der Ausbeute gegenüber den von Wada et al. publizierten

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Untersuchung auf katalytische Aktivität gegenüber der Oxidation von Cyclohexan. Die Reaktionslösung bestand aus: 20 ml Cyclohexan und Katalysator. Als interner Standard wurde Brombenzol (6,4 mmol/l) verwendet; die Bestrahlungszeit betrug 6 Stunden.

Katalysator	Cyclohexanon		Cyclohexanol		TON
	μmol	mmol/l	μmol	mmol/l	
	-	0,77	15	1,21	24
VO(acac) ₂	25,8	3,07	61	2,28	46
23	25,6	1,31	26	0,96	19
5	27,3	18,80	376	18,15	363
25	23,7	0,89	18	4,99	100

Werten zur Folge haben. Während sich die TON-Werte bei der Photooxidation um etwa den Faktor zwei verbessern, kann eine Steigerung der Ausbeute um das vierfache im Fall der Benzoloxidation in Gegenwart von **5** beobachtet werden.

4.2.5. Resümee

Seit F. J. Feher et al. die erste vollständig charakterisierte Vanadium-Silsesquioxan-Verbindung (**5**) im Jahr 1991 publizierte, wurden keine weiteren Substanzen dieses Typs veröffentlicht. Durch die Synthese von **25** wurde die sehr interessante Verbindungsklasse erweitert. Obgleich es einige strukturelle Ähnlichkeiten wie die (verzerrt) tetraedrische Koordination der Vanadiumatome gibt, unterscheiden sich die Verbindungen vor allem durch die eingesetzten Silsesquioxane und die Art der Verbrückung der Metallzentren. In der neuen Verbindung **25** bilden die beiden Vanadiumatome zusammen mit den Silsesquioxandiolen einen cyclischen achtatomigen Ring. Es existiert keine monomere Form von **25**, wie durch ⁵¹V-NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Die Fähigkeit, die Photooxidation von Benzol zu Phenol bzw. von

Cyclohexan zu Cyclohexanol/Cyclohexanon in Gegenwart von Sauerstoff zu katalysieren, wurde getestet. **25** zeigte genauso wie die anderen eingesetzten Verbindungen (**23**, **5**, VO(acac)₂) keine nennenswerte TON-Werte bei der Oxidation von Benzol zu Phenol. Wurde Cyclohexan als Substrat verwendet, zeigte vor allem **5** relativ hohe TON-Werte. Dagegen erwies sich **25** als sehr selektiv, da es fast ausschließlich Cyclohexan zu Cyclohexanol oxidierte. Da **5** in Lösung mit dem Monomer **4** in Gleichgewicht steht, ist letzteres wahrscheinlich für die höheren Umsätze verantwortlich, denn die V=O-Einheiten von **5** und **25** sind sterisch sehr abgeschirmt und daher nicht gut zugänglich für die zu oxidierenden Substrate. Berücksichtigt man die sterische Hinderung von **25**, sind die Umsätze als gut einzustufen.

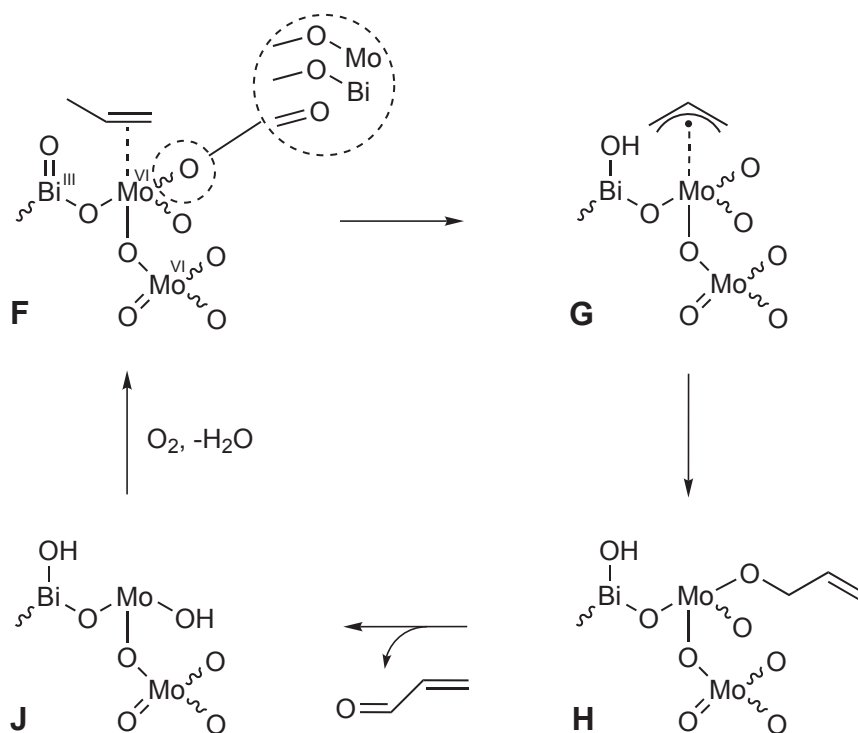
Als letztes bleibt die Frage, ob es sich bei **25** um eine Modellverbindung für eine aktive Spezies auf SiO₂-geträgerten Vanadiumoxid Katalysatoren für die oxidative Dehydrogenierung handelt. T. D. Tilley et al. entwickelten die TMP-Methode (Thermolytic Molecular Precursor),^[302, 303] bei der sauerstoffreiche Metallsiloxid-Komplexe (Molecular Precursor) durch Grafting (Verankerung von metallorganischen Molekülen in dreidimensionalen Netzwerken)[304] auf ein Metalloxid-Trägermaterial über eine Protonolyse-Reaktion aufgebracht und anschließend bei niedrigen Temperaturen (< 473 K) calciniert werden, um die verbleibenden Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Beim Grafting von OV[OSi^tBu)₃]₃ bzw. OV(O^tBu)₃ (Molecular Precursor) auf SBA15 wurden vor kurzem Vanadium-Zentren mit einer sehr ähnlichen Koordinationsumgebung (zwei Siloxid-Liganden, ein Alkoxid-Ligand und ein terminaler Oxo-Ligand) vermutet, mit der **25** verglichen werden kann bzw. für die **25** ein adäquates Modell darstellt. Die Calcinierung des grafted Trägermaterials (SBA15) führt zu isolierten tetraedrischen VO₄-Spezies auf der Oberfläche. Sie zeigen eine hohe katalytische Aktivität bei der Oxidation von Methan zu Formaldehyd.

4.3. Quantenmechanische Rechnungen zur Lösung ausgewählter Fragestellungen bei Mo/Bi-Systemen

4.3.1. Das SOHIO-Verfahren

Auf der Suche nach einem neuen Katalysator für die Oxidation von Propen zu Acrolein wurde 1957 ein $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -System entwickelt, das eine hohe Selektivität zeigte. Die geringen Umsätze wurden durch Additive (z.B. Phosphor, Eisen, Kobalt, Chrom, Alkali- und Erdalkalimetalle)^[305] in den folgenden Jahrzehnten auf bis zu 95% bei einer Ausbeute von 80 % gesteigert.^[306] Da das Verfahren von dem Unternehmen „STANDARD OIL OF OHIO“ entwickelt wurde, wird es auch häufig mit „SOHIO“ bezeichnet.^[307]

Das aktuelle Interesse besteht vor allem in einer weiteren Erhöhung der Selektivität, nicht nur aus ökonomischen Gesichtspunkten, sondern gerade auch im Bezug auf den nachhaltigen Umgang mit Ressourcen. Dass bisher keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden konnten, liegt trotz intensiver Forschung insbesondere an dem fehlenden Wissen über die genauen Abläufe und Vorgänge an den katalytisch wirkenden Zentren. In den 80er Jahren wurden Vorschläge für den Mechanismus der Propenoxidation auf Grundlage von spektroskopischen Untersuchungen und Isotopenmarkierungsexperimenten gemacht.^[84] In Schema 4.12 ist ein sich daraus ergebendes mögliches Reaktionsschema für die Oxidation von Propen zu Acrolein dargestellt. Zunächst wird ein Propenmolekül an der Katalysatoroberfläche gebunden (**F**). Im folgenden, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein H-Atom abstrahiert – vermutlich geschieht dies durch eine Bismutoxofunktion. Dabei entsteht ein Allylradikal, das im η^3 -Modus an einem Mo-Zentrum bindet (**G**), bevor es in einem schnellen Folgeschritt abgefangen wird (**H**). [307] Ob es sich bei der abfangenden Spezies um terminale oder μ -Oxo-Liganden handelt, wird bis heute kontrovers diskutiert und ist demnach nicht gesichert. Im letzten Schritt erfolgt eine weitere Wasserstoffatom-Abstraktion, wahrscheinlich durch eine $\text{Mo}=\text{O}$ -Funktion, und die Bildung von Acrolein (**J**). Durch Oxidation mit Sauerstoff wird der Katalysator wieder



Schema 4.12: Mechanismus der Propenoxidation beim SOHIO-Verfahren als Zusammenstellung verschiedener Vorschläge.^[84]

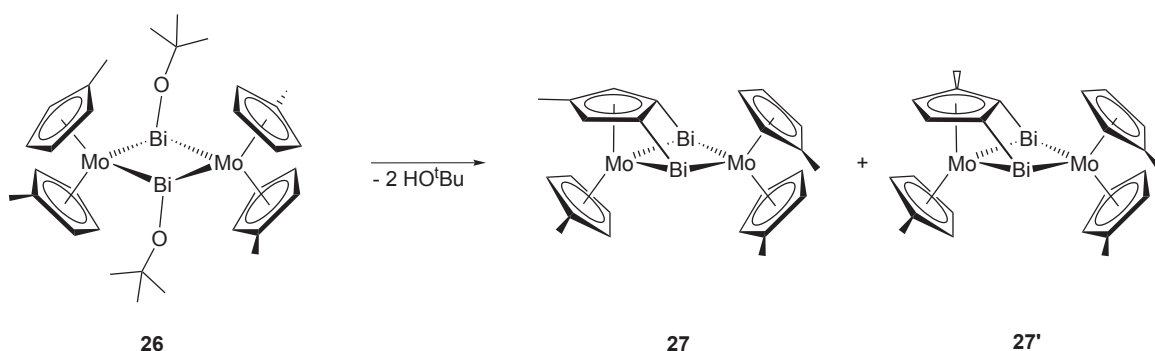
regeneriert, d.h. die aktiven, reduzierten Molybdän- und Bismutzentren werden unter Eliminierung von Wasser oxidiert, und das System gelangt zum Ausgangspunkt **F** zurück.

Wie bei vielen heterogenen Katalysatorsystemen können auch beim SOHIO-Verfahren die aktiven Zentren und die Abläufe experimentell nur schwer untersucht werden. Die Synthese von Modellkomplexen, mit deren Hilfe die Struktur und die Eigenschaften von vermuteten Spezies exemplarisch untersucht werden können, ist auch hier ein wichtiges Hilfsmittel für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. So konnten beispielsweise Molybdänverbindungen hergestellt werden, die zu einem besseren Verständnis der Spezies **F** und **H** beigetragen haben und die Strukturvorschläge bestätigten.

Auch der Arbeitskreis Limberg beschäftigt sich mit der Synthese von Modellverbindungen für das SOHIO-Verfahren. Diese zeigen häufig besondere Strukturen oder Eigenschaften, die mit quantenmechanischen Rechnungen erklärt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Fragestellungen mit Hilfe von DFT-Rechnungen gelöst, die im Folgenden beschrieben werden.

4.3.2. Gebogene Bindungen

Im Rahmen der Untersuchung des Systems $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ gelang Stefan Roggan die Synthese der isomeren Molybdän-Bismut-Verbindungen **27** und **27'** durch zwei intramolekulare Eliminierungen von tert-Butylalkohol (tBuOH) aus der $\text{MeCpMo}-(\text{Bi}(\text{OtBu}))_2$ -Einheit der Vorläuferverbindung **26** (siehe Schema 4.13). Die Molekülstrukturen der neuartigen Bismutmolybdate wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt (siehe **27** in Abbildung 4.11). Sie zeigt eine außergewöhnliche Bindungssituation in der ein fast planarer $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -methyl-Cyclopentadienyl-Ligand (MeCp) drei Metallzentren verbrückt, die ihrerseits über Metallbindungen verbunden sind.^[308] Es stellte sich die Frage, ob es sich wirklich um Bismut-Kohlenstoffbindungen handelt, da sie um ca. 40° aus der Cyclopentadienyl-Ringebene hinaus geneigt sind. Schließlich bedeutet die geringe Verzerrung des Cp-Rings, dass das aromatische π -System bestehen bleibt und damit quasi unbeeinflusst von der großen Abwinkelung der Bi-C-Bindung ist. Es existieren Beispiele für Moleküle mit „gebogenen“ Bindungen, die auf eine nichtlineare Orbitalüberlappung der beteiligten Orbitale zurückgeführt werden. Dabei handelte es sich meistens auch um zweikernige Verbindungen.^[309] Um herauszufinden, ob es sich um Bismut-Kohlenstoff-Bindungen handelt, wurde die Kristallstruktur von **27** als Startgeometrie für eine DFT-Optimierung (B3LYP/LANL2DZ für C und H, Stuttgart RSC 1997 ECP für Mo,^[310, 311] cc-pVDZ-PP für Bi^[312]) verwendet und die berechnete Wellenfunktion des Minimums mit Hilfe des Programmpakets AIM2000 einer topologischen Analyse der



Schema 4.13: Die Intramolekulare Eliminierung von zwei tert-Butylalkoholen führt zur Bildung der außergewöhnlichen Verbindungen **27** und **27'**.

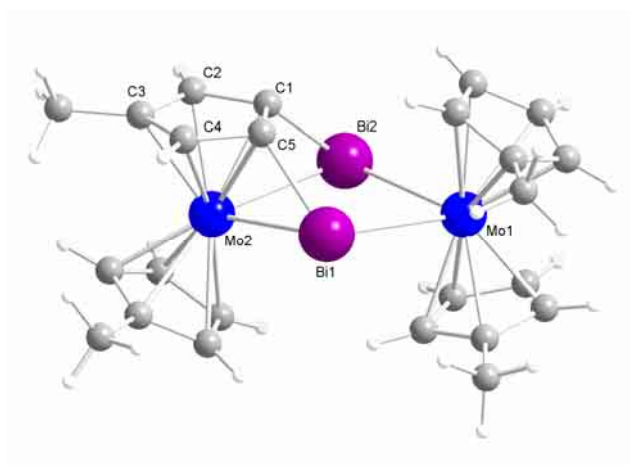


Abbildung 4.11: Molekülstruktur von **27**.

Elektronendichte unterzogen (Bader-Analyse). Die berechnete Kristallstruktur von **27** konnte adäquat reproduziert werden. In Anhang C sind die Strukturdaten der optimierten Struktur sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **27** aufgeführt. Das Ergebnis der AIM-Analyse ist in Abbildung 4.12 als eine räumliche Darstellung des „molekularen Graphs“ wiedergegeben. Auf die Abbildung der ring- und käfigkritischen Punkte, wurde zugunsten einer übersichtlicheren Grafik verzichtet. Die Existenz von roten bindungskritischen Punkten (3,1) zwischen Bismut und Kohlenstoff zeigt, dass eine Bindung zwischen ihnen vorhanden ist. Die hohe Elliptizität von 0,17 ist ein starkes Indiz für nichtlineare Orbitalüberlappungen, auch wenn die Bindungspfade nahezu linear sind.

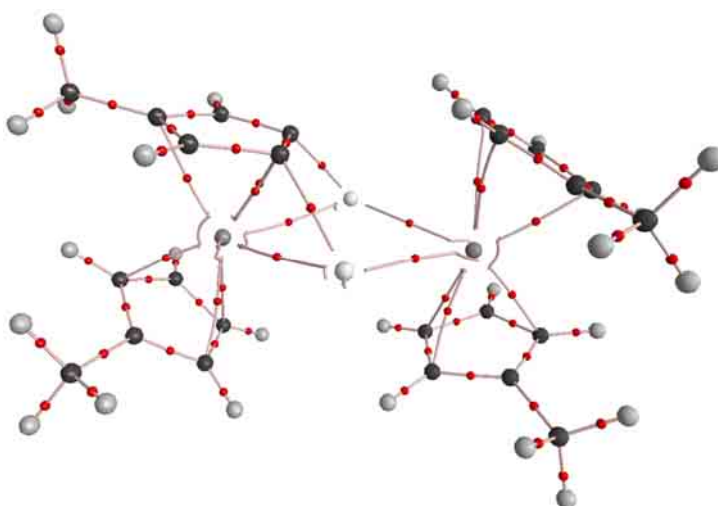
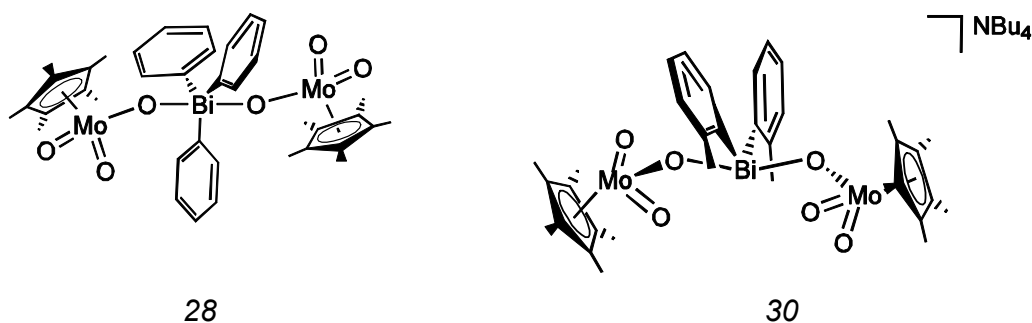


Abbildung 4.12: Graphische Darstellung des „molekularen Graphs“ von **27** mit den bindungskritischen Punkten (3.-1) und Bindungspfaden.

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass die mit der Bi-C-Bindung assoziierte Elektronendichte in Richtung des Kohlenstoffatoms verschoben ist. Dies deutet auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen hin. Durch eine zeitgleich durchgeführte sehr aufwendige quantenmechanische Untersuchung zweier Derivate von **26** konnten die hier gefundenen Ergebnisse durch C. Limberg et al. bestätigt werden.^[313]

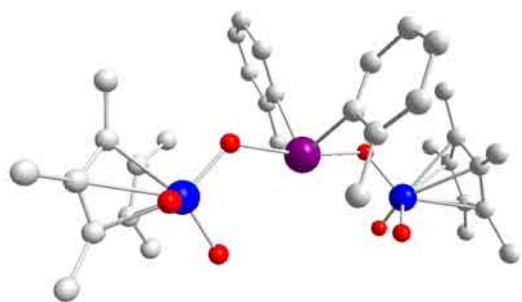
4.3.3. Die Bindungsverhältnisse in organometallischen Mo-O-Bi-Komplexen

Auf der Katalysatoroberfläche des SOHIO-Verfahrens befinden sich unter anderem Mo-O-Bi-Einheiten, die für die Wasserstoffabstraktion oder für das Abfangen von Radikalen verantwortlich sein könnten (vgl. Schema 4.12). Um mehr Informationen über die Funktion dieser Oxo-verbrückten Einheiten zu bekommen, wurden bereits in den 80er Jahren Versuche unternommen, Verbindungen solchen Typs zu synthetisieren. W. G. Klemperer und R.-S. Liu gelang die Synthese von $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, doch konnte keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die das Vorhandensein von Mo-O-Bi-Bindungen bestätigen konnte.^[314] Erst durch die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2-\mu-\text{O})_2\text{BiPh}_3]$ (**28**) gelang die strukturelle Charakterisierung einer Mo-O-Bi-Verknüpfung auf molekularer Ebene (siehe Schema 4.14).^[315] Im Katalysezyklus des SOHIO-Verfahrens sollen allerdings Bi^{III} -Zentren eine wesentliche und Bi^{V} -Zentren eher eine untergeordnete Rolle spielen, weshalb großes Interesse an einer $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Verbindung bestand. C. Limberg et al. gelang schließlich die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2)-\mu-\text{O}-(\text{Bi}(\text{o-tolyl})_2)]_n$ (**29**) ($\text{o-tolyl} = 2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$), das als Koordinationspolymer vorliegt.^[315] Um eine einzelne $\text{Bi}^{\text{III}}\text{-O-Mo}$ -Verbindung ausgehend von **29** zu erhalten, setzte Stefan Roggan sie mit $[\text{NBu}_4][\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ um. Die anschließende Aufarbeitung lieferte Kristalle, die mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Diese ergab die Konstitution von $(\text{NBu}_4)[(\text{o-tolyl})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ (**30**) (siehe Schema 4.14). In der Elementarzelle sind zwei unabhängige molekulare Anionen enthalten, die sich als Konformationsisomere nur durch leicht unterschiedliche Bindungslängen und



Schema 4.14: $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2-\mu\text{-O})_2\text{BiPh}_3]$ (**28**) und $(\text{NBu}_4)[(\text{o-tolyl})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ (**30**).

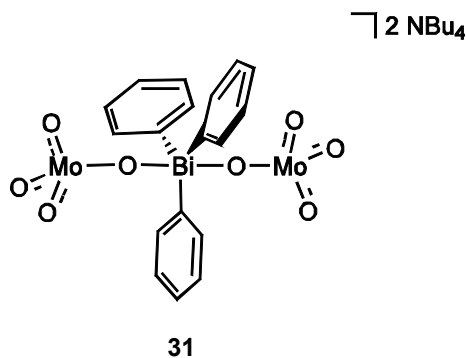
-winkel unterscheiden. In Abbildung 4.13 ist die Molekülstruktur von **30** dargestellt. Zwei $\text{Cp}^*\text{MoO}_3^-$ -Reste sind hier über je ein Sauerstoffatom an das $(\text{o-tolyl})_2\text{Bi}^+$ -Fragment gebunden. Somit ergibt sich ein vierfach koordiniertes Bismut-Zentrum mit 10 Elektronen, das eine ψ -trigonal-bipyramidale Geometrie aufweist, in der eine Koordinationsstelle unbesetzt ist. Dieses Strukturmotiv wird auch häufig als „seesaw“ (Wippe) bezeichnet und kommt z.B. auch bei den verwandten Bismutatanionen $[\text{Ph}_2\text{BiX}_2]^-$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) und $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]^-$ vor. Die Anordnung von Bismut und den beiden Sauerstoffatomen ist mit $170,9(3)^\circ$ nicht ganz linear. Entscheidenden Einfluss auf die Geometrie hat das freie Elektronenpaar von Bi^{III} , das häufig Gegenstand intensiver Diskussionen ist, da die Bindungsmodelle entweder von Hybridorbitalen oder einem 6s-Orbital ausgehen.



30

Abbildung 4.13: Molekülstruktur von **30** ohne Darstellung der Wasserstoffatome.

Um die Struktur der von W. G. Klemperer et al. hergestellten Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu klären, wurde die Syntheseroute leicht abgewandelt: es wurde vollständig unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet. Auf diesem Weg gelang Stefan Roggan die Synthese und vollständige Charakterisierung von $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]$ **31** (Schema 4.15).



Schema 4.15: $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]$ (**31**).

Aus der in Abbildung 4.14 dargestellten Molekülstruktur ist die trigonal-bipyramidale Koordination des Bi^{V} -Zentrums durch die äquatorialen Phenyl-Ringe und die axialen Sauerstoffatome, mit denen es einen annähernd linearen Winkel von $179,7(2)^\circ$ bildet, gut zu erkennen.

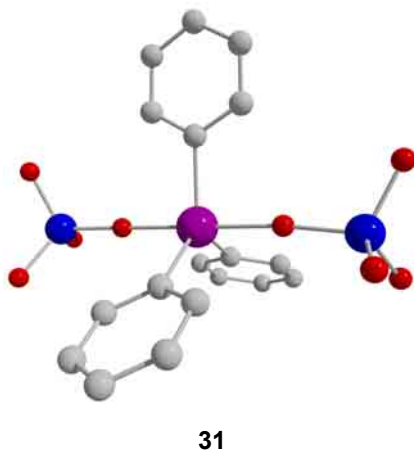


Abbildung 4.14: Molekülstruktur von **31** ohne Darstellung der Wasserstoffatome.

Verglichen mit **28** sind die nahezu linearen Bindungswinkel der Bi-O-Mo-Einheiten

173,6(2)° überraschend und könnten durch eine sp-Hybridisierung der Sauerstoffatome erklärt werden, da ähnliche Bindungswinkel (172,7(3)°, 179,2(4)°, 180,0°) bereits bei der polymorphen Verbindung [Cp*Mo(O)₂]₂O für die Mo-O-Mo-Einheiten gefunden wurden. Andererseits könnte die Linearität der Bindung auch die Folge von elektrostatischen Wechselwirkungen, d.h. einer Ionenbindung zwischen den anionischen Molybdat-Einheiten und dem Ph₃Bi²⁺-Kation sein. Um Klarheit über die Bindungssituation in **31** zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) sowie eine NBO-Analyse durchgeführt. Ausgehend von dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wurde die Struktur des Dianions **31** als Startgeometrie verwendet und optimiert (siehe Abbildung 4.15). Die Schwingungsfrequenzanalyse der berechneten Struktur zeigte keine negativen Schwingungen. Im Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt die optimierte Struktur nur sehr geringe Abweichungen der Bindungslängen (**31**: 2,1 % Ø) und –winkel (siehe Anhang D). Allerdings ist eine höhere Symmetrie der berechneten Struktur (D_{3h}) im Vergleich mit der realen Kristallstruktur zu beobachten, die durch Drehung um eine der Mo-O-Bindungen zu Stande kommt. Diese wird wahrscheinlich durch fehlende Packungseffekte hervorgerufen. Die NPA-Analyse (Natural Population Analysis, wird vor der NBO-Analyse ausgeführt) der berechneten Struktur von **31** zeigt eine ungewöhnliche Ladungsverteilung von 2,497 für das Bismut-Atom und -1,142 für die verbrückenden Sauerstoffatome (Angaben als Natural Atomic Charges). Das Ergebnis der NBO-Analyse zeigt, dass keine Bindungorbitale bzw. Hybridorbitale zwischen Sauerstoff und Bismut vorhanden sind. Allerdings gibt es eine hohe Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome in das leere p-Orbital des sp²-hybridisierten Bismutatoms von je 321,0 kJ/mol (Stabilization Energy). Es handelt sich also um einen Charge-Transfer-Komplex zwischen dem Ph₃Bi²⁺-Kation und den beiden MoO₄²⁻-Anionen, dessen elektrostatische Wechselwirkung für die fast linearen Bindungswinkel der Bi-O-Mo-Einheiten verantwortlich ist.

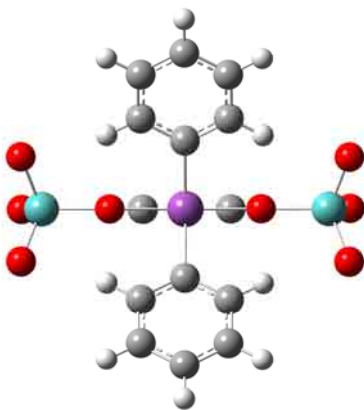


Abbildung 4.15. Die mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) berechnete Minimumstruktur des Dianions von **31** (Darstellung ohne Wasserstoffatome).

Ausgehend von den Ergebnissen der NBO-Analyse für **31**, stellte sich die Frage nach den Bindungsverhältnissen in Verbindungen mit gewinkelten $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Einheiten, wie beispielsweise **30**. Die VSEPR-Theorie führt die wippenförmige Struktur auf den Grundtyp einer trigonalen Bipyramide zurück. Damit können die spitzen Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Substituenten allerdings nicht erklärt werden. Ein alternatives Bindungsmodell erklärt die spitzen Winkel durch die Tendenz von schweren Hauptgruppenelementen nur noch über unhybridisierte p-Orbitale zu binden.

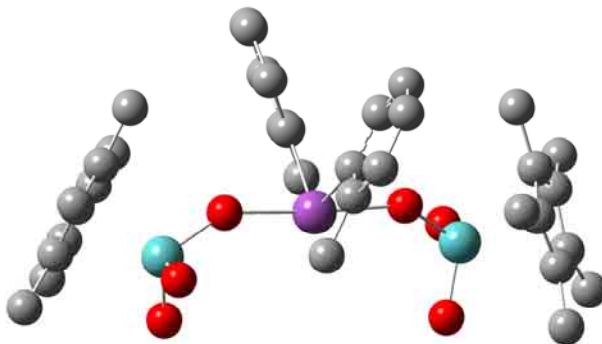


Abbildung 4.16. Die mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) berechnete Minimumstruktur von **30** (Darstellung ohne Wasserstoffatome).

Im Fall von **30** hätte das nichtbindende Elektronenpaar also reinen 6s-Charakter. Um die Bindungssituation von **30** zu analysieren, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) sowie eine Bader-Analyse durchgeführt. Auch hier wurde ausgehend vom Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse die Struktur des Anions **30**

als Startgeometrie verwendet und optimiert (siehe Abbildung 4.16). Die Schwingungsfrequenzanalyse der berechneten Struktur zeigte ebenfalls keine negativen Schwingungen. Verglichen mit der realen Kristallstruktur zeigen die berechneten Bindungslängen (**30**: 2,0 % Ø) und –winkel eine gute Übereinstimmung. Lediglich die Mo-O-Bi-Bindungswinkel sind durch die Rechnung überschätzt worden, was auf das erwartete, vergleichsweise flache Potential dieser Einheit zurückzuführen ist. Im Allgemeinen sind die Potentialflächen für eine Winkeldeformation flacher als für eine Streckung oder Stauchung von Bindungen. Quantenmechanische Rechnungen werden meistens für einzelne isolierte Moleküle in der Gasphase ausgeführt (wie im vorliegenden Fall), bei denen kleine Kräfte, wie sie bei der Kristallpackung auftreten können, nicht berücksichtigt werden. Das könnte auch der Grund für die höhere Symmetrie (C_2) der berechneten Struktur im Vergleich mit der realen Kristallstruktur sein, die durch Drehung um eine der Mo-O-Bindung zustande kommt.

Die NPA-Analyse zeigt eine Ladungsverteilung von 1,668 für das Bismutatatom und -0.892 für die verbrückenden Sauerstoffatome. Sie sind deutlich niedriger als im Fall von **31** (Bi: 2,497, O: -1,142) und stehen im Einklang mit dem Vorliegen kovalenter Bi-O-Bindungen. Das Bismutatatom besitzt keine hybridisierten Bindungorbitale, d.h. an den σ -Bindungen zu den Toly-Ringen sind zwei p-Orbitale beteiligt, wodurch sich der C-Bi-C Bindungswinkel von $98.9(5)^\circ$ erklärt. Von weit aus größerem Interesse ist hier die Gestalt des freien Elektronenpaares am Bismutatatom. Es ist ein Hybridorbital mit 85,65% s- und 14,35% p-Orbitalanteil, das mit 2 Elektronen besetzt ist (1,954) und eine Energie von $E_{\text{NBO}} = -1,30$ kJ hat. Der geringe p-Orbitalanteil lässt vermuten, dass es eine nahezu kugelsymmetrische Form besitzt. Es wurden zwei Molekülorbitale gefunden, die zum einen die Gestalt des nichtbindenden 6s-Elektronenpaares (MO 83) und zum anderen die positive Überlappung der Orbitale von Molybdän, Sauerstoff und Bismut gut erkennen lassen (MO 118). In Abbildung.4.17 sind die beiden Molekülorbitale dargestellt.

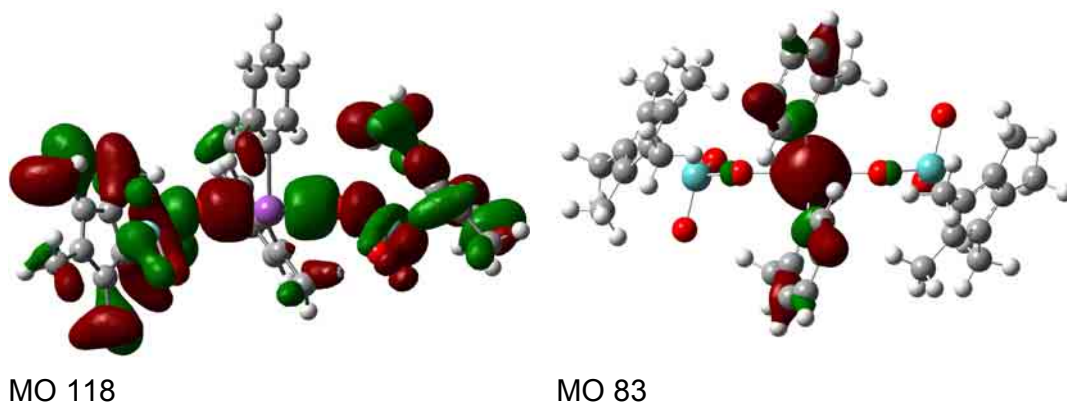


Abbildung 4.17: Die besetzten Molekülorbitale 118 und 83 zur Veranschaulichung der Bindungssituation in 30.

4.3.4. Resümee

Die Synthese und Untersuchung von Modellverbindungen ist eine Möglichkeit, die Eigenschaften und den Reaktionsmechanismus des SOHIO-Verfahrens besser zu verstehen. Auch der Arbeitskreis Limberg beschäftigt sich seit langem mit dieser Thematik. So synthetisierte der Mitarbeiter Stefan Roggan einige sehr interessante Verbindungen, von denen drei mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf unterschiedliche Fragestellungen hin untersucht wurden.

Durch intramolekulare Eliminierung von zwei tert-Butylalkoholen aus **26** gelang die Synthese der außergewöhnlichen isomeren Verbindungen **27** und **27'** (vgl. Schema 4.13). Ein fast planarer $\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Me}$ Cp-Ligand verbrückt drei Metallzentren, die ihrerseits über Metallbindungen verbunden sind.^[308] Um die Frage zu klären, ob es sich um Bismut-Kohlenstoff-Bindungen handelt, wurde ausgehend von der Molekülstruktur des Komplexes **27** eine DFT-Rechnung durchgeführt und die erhaltene Wellenfunktion mit Hilfe des AIM2000-Programms^[240] einer Bader-Analyse unterzogen. Die bindungskritischen Punkte (3,-1) zwischen Bismut und Kohlenstoff zeigen, dass eine Bindung zwischen ihnen existiert. Aufgrund der hohen Elliptizität von 0,17 kann von nichtlinearen Orbitalüberlappungen ausgegangen werden. Darüber hinaus weisen die zum Kohlenstoff hin verschobenen (3,-1)-kritischen Punkte auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hin. Quantenmechanische Untersuchungen von C. Limberg et al. an zwei Derivaten konnten die gefundenen Ergebnisse bestätigen und den Sachverhalt genauer klären.^[313]

Auch die erstmalige Synthese und Charakterisierung von Molekülen mit Mo-O-Bi-Bindungen gelang Stefan Roggan. Zwar wurde bereits in den 80er Jahren die Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ von W. G. Klemperer et al. synthetisiert, doch konnte diese aufgrund der fehlenden Röntgenstrukturanalyse nicht bewiesen werden.^[314] C. Limberg et al. gelang durch die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{-}\mu\text{-O})_2\text{BiPh}_3]$ (**28**) die erste strukturelle Charakterisierung einer Mo-O-Bi-Verknüpfung auf molekularer Ebene.^[315] Wenig später konnte auch noch das als Koordinationspolymer vorliegende $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{-}\mu\text{-O-(Bi(o-tolyl)}_2)]_n$ (**29**) erhalten werden. Stefan Roggan synthetisierte die monomere Verbindung $(\text{NBu}_4)[(\text{o-tolyl})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ (**30**) ausgehend von **29**. Um die Struktur des von W. G.

Klemperer et al. synthetisierten Moleküls zu klären, wurde die Syntheseroute abgewandelt. So gelang es Stefan Roggan die Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]$ (**31**) herzustellen. Im Gegensatz zu **28** und **30**, deren Bi-O-Mo-Einheiten gewinkelt sind, zeigt **31** fast lineare Bi-O-Mo-Bindungswinkel. Es wurden elektrostatische Wechselwirkungen bzw. sp-hybridisierte Sauerstoffatome (Mo-O-Bi) als mögliche Gründe für das auftreten der linearen Bindungswinkel diskutiert. Um die Bindungssituation zu klären, wurde die Molekülstruktur der Röntgenstrukturanalyse als Ausgangspunkt für DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) mit anschließender NBO-Analyse verwendet. Diese zeigte, dass die linearen Bindungswinkel in **31** auf die elektrostatischen Wechselwirkungen eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen dem $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2+}$ -Kation und den beiden MoO_4^{2-} -Anionen zurückzuführen sind.

Ausgehend von den Ergebnissen der NBO-Analyse für **31**, stellte sich die Frage nach den Bindungsverhältnissen in Verbindungen mit gewinkelten $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Einheiten wie im Fall von **30**. Die VSEPR-Theorie führt die wippenförmige Struktur auf den Grundtyp einer trigonalen Bipyramide zurück, ist aber nicht in der Lage die spitzen Bindungswinkel der äquatorialen Substituenten zu erklären. Ein alternatives Bindungsmodell erklärt, die spitzen Winkel durch die Tendenz von schweren Hauptgruppenelementen nur noch über unhybridisierte p-Orbitale zu binden. Im Fall von **30** hätte das nichtbindende Elektronenpaar reinen 6s-Charakter. Um die Bindungssituation von **30** zu analysieren, wurde auch hier die Molekülstruktur der Röntgenstrukturanalyse als Ausgangspunkt für DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) mit anschließender NBO-Analyse verwendet. Diese ergab eine rein kovalente Bindungssituation. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass am Bismutatatom keine hybridisierten Bindungsorbitale vorliegen. Auch der Charakter des freien Elektronenpaares von **30** konnte bestimmt werden: 85,65% s- und 14,35% p-Orbitalanteil. Damit hat es fast ausschließlich 6s-Charakter und nimmt wahrscheinlich eine leicht verzerrt kugelsymmetrische Form ein (vgl. Abbildung 4.17).

Die Anwendung von quantenmechanischen Methoden zur Lösung der Fragestellungen konnte helfen, die Eigenschaften der Bismut-Molybdän-Verbindungen besser zu verstehen. Auch wenn die Ergebnisse nicht unmittelbar Aufschluss über die Vorgänge an den aktiven Zentren des SOHIO-Verfahrens geben, so erweitern sie doch das Wissen über das System und können vielleicht

einmal dazu beitragen, den Mechanismus vollständig aufzuklären.

.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Oxygenierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Übergangsmetalle und katalytischer Oxidation von Olefinen und Aliphaten. Sie ist in die folgenden drei Teile gegliedert:

1. Matrixisolationsstudien zum System $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Allen}$:

Das System Permanganylchlorid/Allen wurde in einer Argonmatrix durch Photolyse (546 nm) zu Reaktion gebracht. Die entstandenen Komplexe $(\text{O}=\text{O})_2\text{MnCl}(\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2)$ $^3\mathbf{7^R}$ und $(\text{O}=\text{O})_2\text{MnCl}(\text{H}_2\text{COCCH}_2)$ $^3\mathbf{8^R}$ wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie, Isotopenmarkierungs-Experimenten (^{18}O , D) und DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) zweifelsfrei identifiziert. Die möglichen Reaktionswege, die zur Bildung der beiden Produkte führen können, wurden anhand der verfügbaren themenbezogenen Literatur diskutiert. Dazu wurden die Ergebnisse zunächst vor dem Hintergrund der Kenntnisse zur Oxidation von Allen mit Sauerstoff (^3P), deren Mechanismus im Wesentlichen als geklärt gilt, sowie auch die Resultate von Untersuchungen zum System Olefin/Permanganylchlorid herangezogen. Ein Vorschlag für den Reaktionsverlauf wurde erarbeitet (siehe Schema 4.5), und einer quantenmechanischen Analyse unterzogen. Mit Hilfe der Ergebnisse von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d)) zu den Edukten, Produkten, Intermediaten und Übergangszuständen wurde ein Potentialdiagramm erstellt. Dieses wurde im Kontext der experimentellen Ergebnisse erörtert. Daraus folgte, dass die Reaktion über zwei Potentialflächen gleichzeitig verlaufen kann (Two-State Reactivity): $^3\mathbf{8^R}$ kann auf der Singulett-Potentialfläche durch einen Angriff an dem terminalen oder zentralen Kohlenstoffatom des Allens gebildet werden, während es durch Spinumkehr zu Bildung von $^3\mathbf{7^R}$ kommen kann.

2. Synthese eines neuen dinuklearen Vanadium-Silsesquioxan-Komplexes

Silika geträgerte Vanadium-Komplexe sind vor allem als Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen interessant. Man geht davon aus, dass vor allem die tetraedrisch koordinierten VO_4 -Spezies für die katalytische Aktivität bzw. Selektivität verantwortlich sind. Da Silsesquioxane gute Modelle für die Silika-Oberfläche darstellen, synthetisierten Feher et al. einen Vanadium(V)-Silsesquioxan-Komplex, um die chemischen Eigenschaften und das Verhalten von VO_4 -Spezies zu untersuchen. T. R. Duchateau et al. stellte ein neues Silsesquioxan mit geminalen $\text{Si}(\text{OH})_2$ -Gruppen her. Da bisher nur wenig über mit geminalen Siloxid-Gruppen koordinierte $\text{O}=\text{V}^{3+}$ -Spezies bekannt ist, wurde **5** mit einem äquivalent $(^i\text{PrO}_3)\text{V}=\text{O}$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturuntersuchung geeignet waren. Es resultierte eine Struktur, bei der zwei Vanadyl-Einheiten über zwei Silsesquioxane verbrückt sind. Die Koordinationssphäre an jedem der beiden Vanadiumzentren wird durch ein verbleibendes Isopropoxid-Molekül vervollständigt. Eine monomere Form von **25** existiert nicht, wie durch ^{51}V -NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte. Die Fähigkeit, die Photooxidation von Benzol zu Phenol bzw. von Cyclohexan zu Cyclohexanol/Cyclohexanon in Gegenwart von Sauerstoff zu katalysieren, wurde getestet. **25** zeigte, genauso wie die anderen eingesetzten Verbindungen (**23**, **5**, $\text{VO}(\text{acac})_2$), keine nennenswerten TON-Werte bei der Oxidation von Benzol zu Phenol. Wurde Cyclohexan als Substrat verwendet, zeigte vor allem **5** relativ hohe TON-Werte.

Beim Grafting von $\text{OV}[\text{OSi}^t\text{Bu}]_3$ bzw. $\text{OV}(\text{O}^t\text{Bu}_3)$ (Molecular Precursor) auf SBA15 wurden vor kurzem Vanadium-Zentren mit einer sehr ähnlichen Koordinationsumgebung (zwei Siloxid-Liganden, ein Alkoxid-Ligand und ein terminaler Oxo-Ligand) vermutet,^[302] mit der **25** verglichen werden kann bzw. für die **25** ein adäquates Modell darstellt. Die Calcinierung des grafted Trägermaterials (SBA15) führt zu isolierten tetraedrischen VO_4 -Spezies auf der Oberfläche. Sie zeigen eine hohe katalytische Aktivität bei der Oxidation von Methan zu Formaldehyd.

3. Quantenmechanische Rechnungen zur Lösung ausgewählter Fragestellungen des Systems Mo/Bi

Der Arbeitskreis Limberg beschäftigt sich seit langem mit der Synthese und Untersuchung von Mo/Bi-Modellverbindungen des SOHIO-Verfahrens. So synthetisierte der Mitarbeiter Stefan Roggan einige sehr interessante Verbindungen, von denen drei mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf unterschiedliche Fragestellungen hin untersucht wurden.

Durch intramolekulare Eliminierung von zwei tert-Butylalkoholen aus **25** gelang die Synthese der außergewöhnlichen isomeren Verbindungen **26** und **26'** (vgl. Schema 4.13). Ein fast planarer $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-MeCp}$ -Ligand verbrückt drei Metallzentren, die ihrerseits über Metallbindungen verbunden sind.^[308] Ausgehend von der Kristallstruktur des Komplexes **26** wurde eine DFT-Rechnung mit anschließender NBO-Analyse durchgeführt. Die bindungskritischen Punkte (3,-1) zwischen Bismut und Kohlenstoff deuten auf eine Bindung hin. Allerdings zeigt die hohe Elliptizität von 0,17, dass diese stark „gebogen“ sind. Es kann von nichtlinearen Orbitalüberlappungen ausgegangen werden.

In den 80er Jahren synthetisierten W. G. Klemperer et al. die Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, doch konnte diese aufgrund der fehlenden Röntgenstrukturanalyse nicht bewiesen werden.^[314] C. Limberg et al. gelang durch die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{-}\mu\text{-O})_2\text{BiPh}_3]$ (**28**) die erste strukturelle Charakterisierung einer Mo-O-Bi-Verknüpfung auf molekularer Ebene.^[315] Wenig später konnte auch noch das als Koordinationspolymer vorliegende $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{-}\mu\text{-O-(Bi(o-tolyl)}_2)]_n$ (**29**) erhalten werden. Stefan Roggan synthetisierte die monomere Verbindung $(\text{NBu}_4)[(\text{o-tolyl})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ (**30**) ausgehend von **29**. Um die Struktur des von W. G. Klemperer et al. synthetisierten Moleküls zu klären, wurde die Syntheseroute abgewandelt. So gelang es Stefan Roggan die Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]$ (**31**) herzustellen. Im Gegensatz zu **28** und **30**, deren Bi-O-Mo-Einheiten gewinkelt sind, zeigt **31** fast lineare Bi-O-Mo-Bindungswinkel. Es wurden elektrostatische Wechselwirkungen bzw. sp-hybridisierte Sauerstoffatome (Mo-O-Bi) als mögliche Gründe für das Auftreten der linearen Bindungswinkel diskutiert. Um die Bindungssituation zu klären wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) mit anschließender NBO-Analyse durchgeführt. Diese zeigt, dass eine ionische Bindungssituation vorherrscht. Auch

30 wurde mit Hilfe von DFT-Methoden und einer NBO-Analyse auf seine Bindungssituation hin untersucht. Ein alternatives Bindungsmodell erklärt die spitzen Winkel durch die Tendenz von schweren Hauptgruppenelementen nur noch über unhybridisierte p-Orbitale zu binden. Im Fall von **30** hätte das nichtbindende Elektronenpaar reinen 6s-Charakter. Die NBO-Analyse ergab eine rein kovalente Bindungssituation. Auch der Charakter des freien Elektronenpaars von **30** konnte bestimmt werden: 85,65% s- und 14,35% p-Orbitalanteil.

Schlagworte: Alkoxide, Bismut, Dichtefunktionalrechnungen, Metalierung, Molybdän, Cyclopentadienylkomplex, organometallisches Reagenz, Oxide, Silsesquioxane, Vanadium, Photooxidation, Modellverbindung, Allen, Mangan, Mechanismus, Oxidation.

6. Abstract

Submitted thesis deals with the oxygenation of unsaturated hydrocarbons by transition metals and catalytic oxidations of olefins and aliphats. It is divided into the following three parts:

1. Matrixisolationstudies of the system MnO_3Cl /allene:

The light-induced (546 nm) reaction of MnO_3Cl with allene has been investigated in low-temperature argon matrices at 11 K. IR spectroscopic studies in combination with isotopic enrichment experiments (^{18}O , D) and DFT calculations (B3LYP/LANL2DZ) allowed the identification of $(\text{O}=\text{O})_2\text{MnCl}(\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2)$, $^3\mathbf{7^R}$, and $(\text{O}=\text{O})_2\text{MnCl}(\text{H}_2\text{COCCH}_2)$, $^3\mathbf{8^R}$ as products. First of all, possible ways for their formation are discussed qualitatively in the context of the literature available, and then quantitatively with the background of DFT data (B3LYP/6-311G(d)) obtained for starting materials, products, transition states and intermediates. Based on the results a reaction mechanism was proposed that involves two-state reactivity: $^3\mathbf{8^R}$ can be formed on the singlet surface via attack at the central or terminal carbon atoms, while a spin-crossover proceeds the formation of $^3\mathbf{7^R}$.

2. Synthesis of a novel dinuclear vanadium-silsesquioxane-complex

Silica-supported vanadium complexes have attracted the interest as catalyst for the oxidation of hydrocarbons. Especially tetrahedrally coordinated VO_4 -Spezies are supposed as active/selective sites. To investigate the chemical behaviour and –properties of such species, Feher et al. synthesized a vanadium-silsesquioxane-complex (**5**) since silsesquioxanes are known to be excellent structural models for the silica surface. T.R. Duchateau et al. prepared a novel silsesquioxane with geminal $\text{Si}(\text{OH})_2$ groups. Due to the fact that only little is known about $\text{O}=\text{V}^{3+}$ coordinated by geminal siloxide-groups, **5** was reacted with one equivalent of $(i\text{PrO})_3\text{V}=\text{O}$ at r.t. Recrystallisation of the raw material thus obtained from hexane led to colourless crystals of a product **25** which were investigated by ^1H , ^{29}Si and

^{51}V NMR spectroscopy, IR spectroscopy as well as by single crystal X-ray analysis. A structure results where two vanadyl units bridge two silsesquioxane moieties, and the coordination sphere at each V centre is completed by a conserved iso-propoxide ligand. A similar coordination environment (i.e. two siloxide ligands, one alkoxide and one terminal oxo ligand) was recently proposed to occur for vanadyl centres on the surface of SBA15 after a grafting reaction with $\text{O}=\text{V}[\text{OSi}(\text{OtBu})_3]_3$; calcination of this material led to a heterogeneous catalyst for the oxidation of methane. So the capability of **(25)** (in comparison to other vanadium(V)oxo compounds) to catalyse the photooxidation of benzene to phenol respectively cyclohexane to cyclohexanone/cyclohexanole was investigated.

3. Quantum mechanical calculations for solving selected problems at Mo/Bi-systems.

$[(^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo})_2(\mu\text{-Bi}(\text{O}^t\text{Bu}))_2]$ (**26**) is very unstable in solution and decomposes via double alcohol elimination thereby yielding two isomeric compounds **27** and **27'** with a $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}^{\text{Me}}\text{C}_5\text{H}_3$ ligand bridging Mo-Bi metal bonds. They differ only in the orientation of the methyl-group at the bridging $^{\text{Me}}\text{Cp}$ ligand. The binding of this ligand to molybdenum and bismuth atoms at the same time was subject of the investigation with density functional methods (DFT) and the atoms in molecules (AIM) theory. The existence of bond critical points between the respective Bi and C atoms argue for Bi-C bonding. The ellipticity of the Bi-C-Bond was established to 0.17 and reflects the curvature of this bond. According to these results the binding is made possible through “bent bonds” between the bismuth and certain carbon centres.

W.G. Klemperer et al. synthesized $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ but they were not able to perform a X-ray crystal structure analysis, hence there was no evidence for the structure. Working under strictly anhydrous conditions allowed Stefan Roggan the isolation of the solvate-free complex $[\text{NBu}_4]_2[\text{BiPh}_3(\text{MoO}_4)_2]$, **31**, which could also be analysed by means of single crystal X-ray diffraction. The results reveal a structure with a Bi^{V} ion being surrounded by three phenyl substituents and two molybdate units. Remarkably, the resulting two $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{V}}$ linkages are linear. The

bonding situation was analysed by means of calculations based of functional theory (DFT) and natural bond orbital analysis (NBO). The outcome showed a predominantly ionic interaction between the O and Bi atoms. Moreover a novel $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ complex, $\text{NBu}_4[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O})_2\text{-}\mu\text{-O-})_2(\text{Bi}(\text{o-tolyl})_2)]$, **30**, was synthesized and the crystal structure was used as a starting geometry for DFT-calculations with following NBO analysis to investigate the bonding situation, too. The results showed that the character of the bonds within the bent Mo-O-Bi unit is described most appropriately as covalent.

Keywords: alkoxides, bismuth, density functional calculations, metalation, molybdenum, bismuth, cyclopentadienyl complex, molybdenum, organometallic compound, oxides, silsesquioxane, vanadium, photooxidation, model compound, DFT calculations, allene, manganese, mechanism, oxidation.

7. Experimenteller Teil

7.1. Präperative Arbeitstechniken und verwendete Geräte

7.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Viele der verwendeten Substanzen und synthetisierten Produkte sind luft- und wasserempfindlich. Daher wurden alle Umsetzungen mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon der Firmen MESSER GRIESHEIM und AIR LIQUIDE der Qualität 4.8 verwendet, das zuvor durch eine Trockenapparatur geleitet wurde. Diese entfernte Sauerstoff durch einen CuO-Katalysator, CO₂ durch Kaliumhydroxidplättchen und letzte Wasserspuren durch SICAPENT mit Feuchtigkeits-Indikator der Firma MERCK sowie durch reines Phosphorpentoxid. Alle verwendeten Reaktionsgefäße und Apparaturen wurden mit einer Heißluftpistole (ca. 500°C) unter Ölpumpenvakuum ($<10^{-3}$ mbar) ausgeheizt und mehrmals mit Argon gespült. Für Arbeiten mit flüchtigen Substanzen bzw. zum Entgasen von Flüssigkeiten zur Herstellung von Gasmischungen stand eine Vakuumapparatur mit Teflonventilen der Firma YOUNG zur Verfügung (erreichbares Vakuum: $<10^{-3}$ mbar). Zwei Handschuhkästen der Firma MBRAUN mit integriertem Zulauf von getrockneten Lösungsmitteln der Lösungsmitteltrocknungsanlage MBRAUN SPS und Lösungsmittelabscheidern wurden für die Aufbewahrung von empfindlichen, nicht flüchtigen Verbindungen sowie für Kristallisationsversuche und die Durchführung von Reaktionen genutzt. Der größere der beiden Handschuhkästen war zusätzlich mit einem Kühlschrank (-30 °C) sowie mit einem externen Vakuumanschluss ausgestattet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder der Lösungsmitteltrocknungsanlage BRAUN SPS (Aceton, Acetonitril, Diethylether, n-Hexan, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid) oder Vorratsgefäßen, in denen zuvor getrocknete Lösungsmittel nach frischer Destillation und Sättigung mit Inertgas über Molsieb aufbewahrt wurden, entnommen. Für die Trocknung von Benzol, Brombenzol und Cyclohexan wurden Natrium und Benzophenon verwendet.

Kaliumbromid (für Feststoff-IR-Spektren) wurde durch mehrmaliges Ausheizen im Vakuum getrocknet und anschließend im Handschuhkasten aufbewahrt. Alle eingesetzten Substanzen wurden entweder käuflich erworben oder entsprechend der zitierten Literatur synthetisiert.

7.1.2. Infrarot-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem DIGILAB Excalibur FTS-4000 Spektrometer mit Cäsiumiodid-Strahlenteiler und DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) aufgenommen. Das Gerät ist an einen Trockenluftgenerator der Firma PEAK (PG28L) angeschlossen, der CO₂ und Wasser aus der Spülluft entfernt. Die Feststoffproben wurden im Handschuhkasten präpariert und nach dem Ausschleusen sofort vermessen. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen [cm⁻¹] und ihre Intensität mit vs (sehr stark), s (stark), m (mittel stark), w (schwach), vw (sehr schwach) und sh (Schulter) angegeben. Bei allen Spektren wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

7.1.3. Massenspektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte entweder mit einem doppelt-fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer der Firma THERMO FINNIGAN mit Ionisierung durch AP-ESI oder einem MALDI TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight) Spektrometer Voyager System 1184 von Applied Biosystems.

7.1.4. Elementaranalysen

Die Bestimmung der Gehalte [%] an Kohlenstoff [C], Wasserstoff [H], Stickstoff [N] und Schwefel [S] erfolgte durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät CHNS 900

der Firma LECO. Für die Halogen-Analyse wurde zunächst ein Schöniger-Aufschluss [nach DIN 51400 T 3; **1978**] durchgeführt und die Gehalte anschließend titrimetrisch bestimmt.

7.1.5. Gaschromatographie mit gekoppeltem Massenspektrometer

Die gaschromatographische Trennung von relativ leicht flüchtigen Substanzen mit anschließender Analyse im Massenspektrometer mit CI- oder EI-Ionisierung wurde mit einem VARIAN GC/MS 4000 Spektrometer mit Autosampler und zusätzlichem FID (Flammenionisationsdetektor) durchgeführt. Um quantitative Aussagen machen zu können, wurde eine Kalibrationskurve auf Grundlage der integrierten Massenspektrometersignale (EI) einer Verdünnungsreihe eines Lösungsmittelgemisches aus Benzol, Brombenzol und Acetonitril erstellt.

7.1.6. Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem BRUKER Advance 400-Spektrometer bei Raumtemperatur. Für die Messungen wurden die Lösungsmittel d_6 -Benzol [C_6D_6], $CDCl_3$ oder d_2 -Dichlormethan [CD_2Cl_2] verwendet. Die 1H -NMR-Spektren wurden bei einer Resonanz-Frequenz von 400 MHz, die ^{13}C -NMR-Spektren bei 101 MHz, die ^{29}Si -NMR-Spektren bei 79 MHz und die ^{51}V -Spektren bei 105 MHz aufgenommen.

Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung δ [ppm] erfolgte anhand der charakteristischen Lösungsmittel-Signale:

$CDCl_3$:	$\delta = 7.26$ (s) (1H); $\delta = 77.0$ (t) (^{13}C)
CD_2Cl_2 :	$\delta = 5.32$ (t) (1H); $\delta = 53.8$ (m) (^{13}C)
C_6D_6 :	$\delta = 7.15$ (s) (1H); $\delta = 128.0$ (t) (^{13}C)

Die Feinstrukturen der Signale werden mit s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett) und

m (Multiplett) abgekürzt; die jeweiligen Kopplungskonstanten $^nJ_{X-Y}$ über n Bindungen zwischen den Kernen X und Y sind dabei in Hertz [Hz] angegeben.

Bei Luft- und Wasserempfindlichkeit der Verbindungen wurden die reinen Substanzen mit dem deuterierten Lösungsmittel im Handschuhkasten in NMR-Röhrchen gefüllt und diese mit Parafilm abgedichtet oder ein NMR-Rohr mit YOUNG-Hahn verwendet.

7.2. Apparatur für die Matrixisolation

Die Matrixisolutions-Apparatur war auf einem Wagen montiert, der auf Schienen fuhr, um die Position des Kaltkopfs im Probenraum des verwendeten FTIR-Spektrometers Excalibur FTS-4000 der Firma DIGILAB genau fixieren zu können. Die Anlage war aus drei wesentlichen Komponenten aufgebaut. Das *Kühlsystem*, eine geschlossene Heliumkühlung, ermöglichte eine Abkühlung des spektroskopischen Fensters auf Temperaturen von bis zu 10 K und bestand aus der zweistufigen Kaltkopf-Refrigerator-Kryostat-Einheit LEYBOLD RDK 10-320/ROK und der wassergekühlten Kompressoreinheit LEYBOLD RW 2. Das Temperatursteuergerät LEYBOLD LTC 60 maß die Temperatur mit einer Silizium-Diode und regelte sie (lt. Hersteller im Bereich 6 - 320 K) durch Heizen gegen die Kälteleistung des Refrigerators. Das *Pumpensystem* bestand aus zwei Drehschieberpumpen (VACUUMBRAND RZ-5, LEYBOLD Trivac), die als Vorpumpen verwendet wurden, zwei Turbomolekularpumpen (LEYBOLD HERAEUS Turbovac 450, LEYBOLD Turbovac 50) zum Erreichen des Ultrahochvakuums im angeschlossenen Sublimierungsofen bzw. im Kaltkopf (Endvakuum ca. 10^{-7} mbar) sowie aus einer Drehschieberpumpe (CROSSHOPP OWK 90-60IP54) für die Evakuierung der dritten Komponente, der Vakuumlinien. Zur Messung des Vakuums wurden die Vakuummessgeräte Thermovac TM 20 (LEYBOLD) und M202 (VEB HOCHVAKUUM DRESDEN) für den Bereich bis 10^{-3} mbar und das Vakuummessgerät Penningvac PM 31 (LEYBOLD) mit dem Hochvakuumsensor PR 25 (LEYBOLD) für den Bereich bis 10^{-7} mbar verwendet.

Zwei Vakuumlinien, eine Glaslinie mit Young-Hähnen und Manometer LEYBOLD CTR 90 sowie eine Edelmetalllinie aus einer sehr korrosionsbeständige Kupfer-Nickel-Legierung, mit Manometer LEYBOLD DI2000, waren über je ein Feinventil mit dem Kaltkopf verbunden. Das Ventil des Vorratskolbens, der an die evakuierte Glaslinie angeschlossenen war, mit einer Mischung aus Argon und Allen wurde geöffnet und die Glaslinie geflutet. Das für die Experimente entnommene Volumen wurde durch den am Manometer abgelesenen Druckverlust pro Zeiteinheit gemessen und mit Hilfe des Nadelventils auf einen konstanten Wert von 0,1 torr/min eingestellt. Die zweite reaktive Komponente, z.B. Permanganylchlorid, wurde an die Metall-Linie angeschlossen und befand sich in einem Vorratsgefäß.

Das Nadelventil wurde vor Versuchsbeginn vollständig geöffnet und das gesamte Volumen der Metall-Linie (inkl. des stark gekühlten Vorratsgefäßes im Fall von MnO_3Cl) über den Kaltkopf evakuiert. Die Dosierung von Permanganat während des Aufampfens wurde über die Temperatur des Vorratsgefäßes gesteuert (. Das spektroskopische Fenster am unteren Ende des gekühlten Matrixkopfes bestand aus Cäsiumiodid und wurde in einen Aluminiumrahmen eingefasst, auf dessen Höhe sich im Vakuummantel vier Öffnungen befanden. An der ersten waren zwei evakuierbare Gaszuleitungen angebracht, die zu den Vakuumlinien führten. Die Gasmischung in der Glaslinie, Argon und ein Olefin, wurde zusammen mit der zweite Komponente in der Metall-Linie über jeweils ein Feindosierventil auf das gekühlte spektroskopische Fenster, welches in diesem Fall auf die Gaszuleitungen gerichtet wurde, co-kondensiert. An diese Seite war zusätzlich auch ein Ofen angebaut, der über einen Shutter vom Probenraum abgetrennt war. Die anderen Öffnungen waren mit zwei gegenüberliegenden Csl- und einem HERAEUS Suprasil Quarzglasfenster (Durchlässigkeit bis unter 200 nm) versehen. An letzterem befand sich eine Halterung für die in Tabelle 6.1 aufgeführten Filter. Durch diese wurde die Matrix mit einer 200 Watt HBO Quecksilberdampfampe der Firma LOT ORIEL bestrahlt.

Tabelle 6.1: Liste der zur Verfügung stehenden Filter für die Bestrahlung der Matrix.

Hersteller	Bezeichnung	Filtertyp	Durchlässigkeit
LOT ORIEL	254FS10-25	Interferenzfilter	$255,5 \pm 10$ nm
LOT ORIEL	313FS10-25	Interferenzfilter	$313,0 \pm 10$ nm
LOT ORIEL	410FS10-25	Interferenzfilter	$410,4 \pm 10$ nm
LOT ORIEL	546FS05-25	Interferenzfilter	$545,9 \pm 5$ nm
LOT ORIEL	800FB72-50S	IR-Sperrfilter	400 nm – 700 nm
LASER COMPONENTS	LCP70-400-F	Bandpassfilter	390 – 440 nm
LOT ORIEL	450FL07-50S	Kantenfilter	$< 455,1$ nm
LOT ORIEL	450FH90-50S	Kantenfilter	$> 444,6$ nm
SCHOTT	WG 305	Kantenfilter	$> 305 +6/-9$ nm
SCHOTT	OG 515	Kantenfilter	$> 515 \pm 6$ nm
SCHOTT	RG 715	Kantenfilter	$> 715 \pm 9$ nm
SCHOTT	RG 1000	Kantenfilter	$> 1000 \pm 6$ nm

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde die Matrix parallel in Richtung der beiden IR-transparenten CsI-Fenster positioniert, und der Kaltkopf anschließend in den Probenraum des IR-Spektrometers gefahren und fixiert. In Abbildung 6.1 ist der Kaltkopf abgebildet. Im unteren Teil des Bildes kann man die CsI-Fenster erkennen. Links daneben befinden sich die Zuleitungen und der Ofen.



Schema 3: Der Kaltkopf der Matrixisoliationsanlage mit angeschlossenem Ofen, mit Gaseinlässen, und CsI-Fenstern.

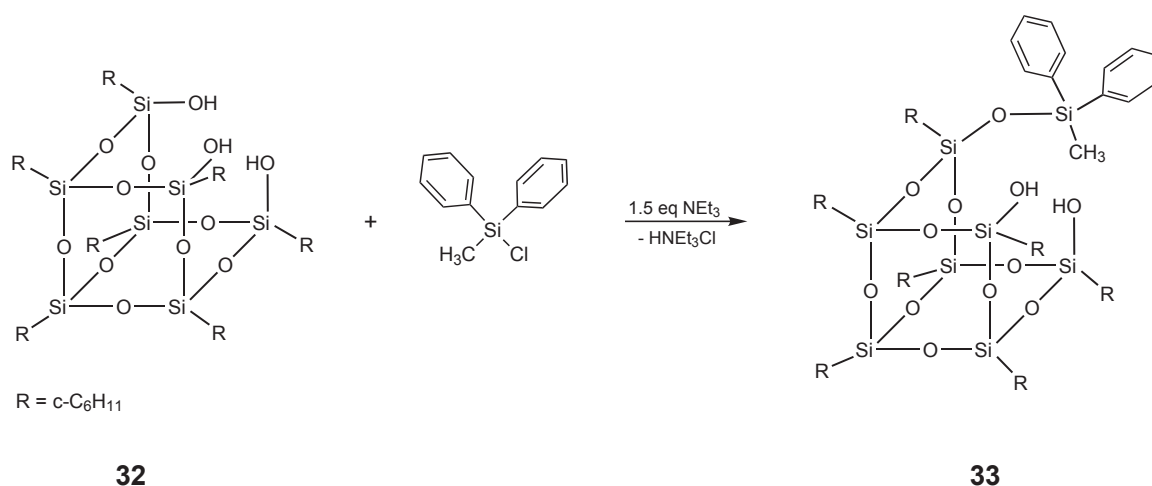
7.3. Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Die folgenden Ausgangsverbindungen und Reagenzien wurden entsprechend der angegebenen Literaturstellen dargestellt: Permanganylchlorid,^[261] Allen,^[316] Cyclopentyl-Silsesquioxan-triol $[(C_5H_9)_7(Si_7O_9)(OH)_3]$ ^[317], geminales Cyclopentyl-Silsesquioxan-diol $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OSiPh_2Me)O_2Si(OH)_2$ ^[166] und Vanadium-Silsesquioxan $[(C_5H_9)_7Si_7O_{12}VO]$ bzw. $[(C_5H_9)_7Si_7O_{12}VO]_2$.^[178]

7.4. Synthesevorschriften und analytische Daten

7.4.1. Synthese von Cyclohexyl-POSS-diol (33)

(1,3,5,7,9,11,14-Heptacyclohexyltricyclo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloxan-*endo*-[3-(methyldiphenylsilyloxy)-7,14-diol])



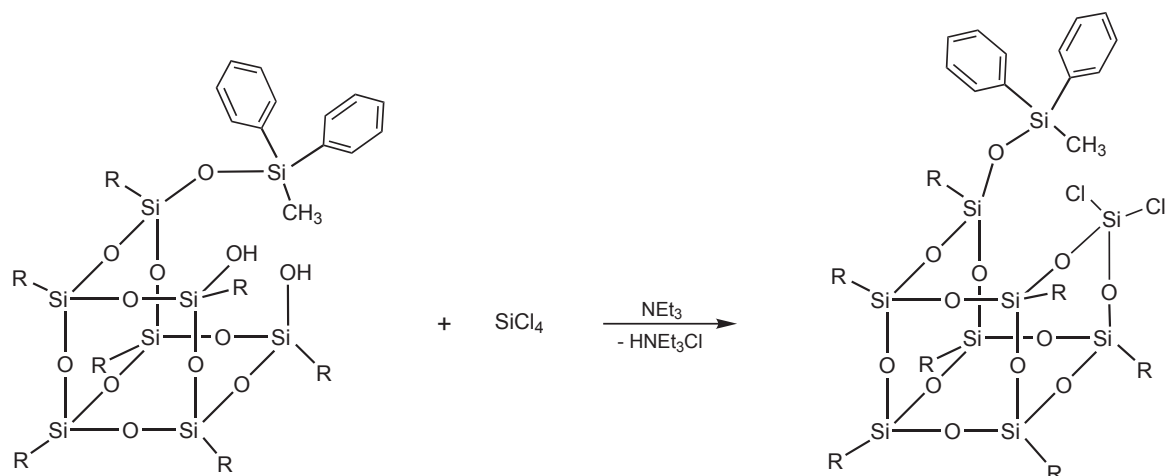
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[166] wurde eine Lösung aus 3,45 g (3,44 mmol) Cyclohexyl-POSS-triol **30** und 0,7 ml (5,02 mmol) Triethylamin in 35 ml Tetrahydrofuran (THF) unter starkem Rühren mit 0,8 ml (97%, 3,80 mmol) Chlormethyldiphenylsilan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, und der gelb-weiße Rückstand mehrmals mit insgesamt 20 ml THF gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt und der resultierende Schaum unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde der Schaum mehrere Male in 25 ml n-Hexan suspendiert und heiß filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der weiße pulverige Rückstand über Nacht getrocknet. Es wurden 4,28 g eines weißen Produktes isoliert, welches mit Trimethylammoniumchlorid verunreinigt war. Auf eine weitere Aufreinigung wurde verzichtet, da die Verbindung in dieser Form weiter umgesetzt werden konnte.

Aussehen:	weißer Feststoff
Ausbeute:	-
Molmasse:	1170,01 g/mol
Summenformel:	$C_{55}H_{92}O_{12}Si_8$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 56,34 (56,46) H: 7,95 (7,93) Cl: 1,16 (0)
IR [cm^{-1}]:	3277 (w); 2923 (s); 2850 (s); 1447 (s); 1429 (m); 1263 (m); 1197 (s); 1099 (vs); 1079 (vs); 1027 (vs); 893 (s); 874 (m); 848 (m); 825 (w); 797 (m); 738 (m); 698 (m); 598 (m); 510 (s); 480,0 (m); 473 (m); 450 (m); 410 (m).
1H -NMR (C_6D_6) [ppm]:	δ = 7,81-7,71 (m; 4H, Si-Ph- H^2 , $-H^6$); 7,30-7,16 (m; 6H, Si-Ph- H^3 , $-H^4$, $-H^5$); 3,63 (s(br); 2H, Si-OH); 2,20-1,94 (m(br); 14H, c-Hexyl- CH_2); 1,86-1,41 (m(br); 35H, c-Hexyl- CH_2); 1,38-1,11 (m(br); 21H, c-Hexyl- CH_2); 1,11-0,82 (m(br); 7H, c-Hexyl-CH); 0,90 (s; 3H, Si- CH_3).
^{13}C -NMR (C_6D_6) [ppm]:	137,94 (s, -CH; Si-Ph- C^1); 134,52 (s, -CH; Si-Ph- C^2 , $-C^6$); 130,15 (s, -CH; Si-Ph- C^4); 128,40 (s, -CH; Si-Ph- C^3 , $-C^5$); 28,02, 27,97, 27,91, 27,76, 27,52, 27,29 (m(br), $-CH_2$; c-Hexyl- C^2 bis C^6); 25,21, 24,74, 24,19, 23,82, 23,75 (s, -CH; c-Hexyl- C^1); -0,83 (s, $-CH_3$; Si- CH_3).
^{29}Si -NMR [ppm]:	-10,29 (s; O-Si-Ph $_2$ Me); -58,99 (s; O $_2$ -Si-OH); -67,22, -68,77, -69,57 (s, Si, O $_3$ -Si-c-Hex).

Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

7.4.2. Synthese von Cyclohexyl-POSS-dichlorosiloxan (**34**)

(13-Dichloro-1,3,5,7,9,11,15-heptacyclohexyltetracyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,11}]-endo-(7-methyldiphenylsilyloxy)-octasiloxan)



R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$

33

34

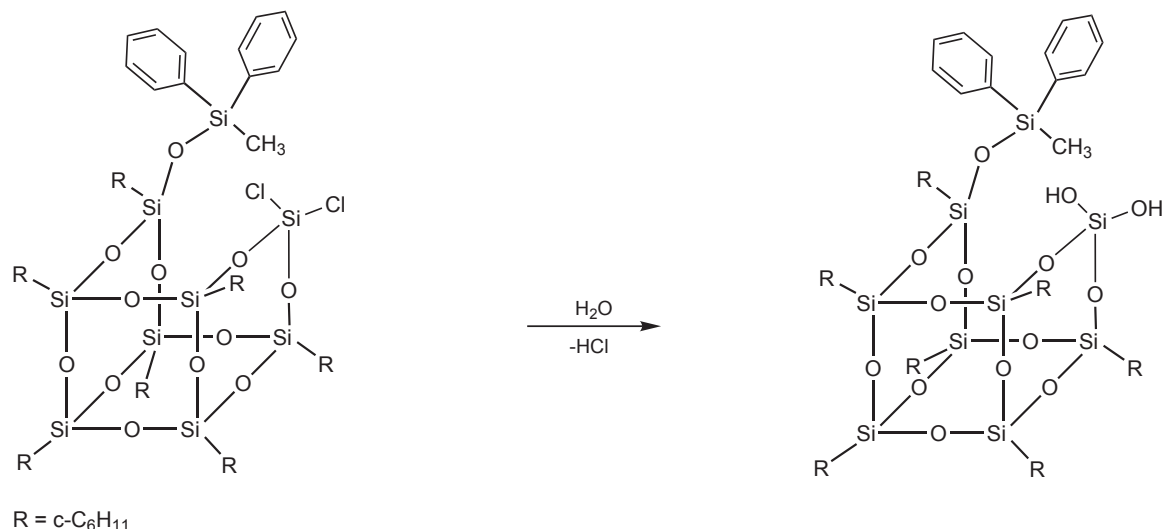
In Anlehnung an die Literaturvorschrift wurden 4,18 g Cyclohexyl-POSS-diol **31** zu 40 ml n-Hexan gegeben und in der Siedehitze vollständig gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 0,4 ml (3,5 mmol) Tetrachlorsilan und 1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin zugegeben. Die entstandene Suspension wurde über Nacht gerührt und danach filtriert. Der gelb-weiße Rückstand wurde mehrmals bei Raumtemperatur und anschließend auch in der Siedehitze mit insgesamt 20 ml n-Hexan gewaschen, bis das Filtrat vollständig klar war. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden war, wurde der entstandene voluminöse Schaum in 10 ml n-Hexan gelöst, das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und für jeweils 20 Minuten unter Hochvakuum getrocknet. Diese Prozedur wurde einige Male wiederholt. Schließlich wurde der schaumige Rückstand in flüssigem Stickstoff gefriergetrocknet.

Aussehen:	weißer Feststoff.
Ausbeute:	3,70 g (2,92 mmol); 83,8 %.
Molmasse:	1266,97 g/mol
Summenformel:	$C_{55}H_{90}Cl_2O_{12}Si_9$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 50,12 (52,14) H: 7,03 (7,16).
IR [cm^{-1}]:	3430 (vw); 2923 (s); 2850 (s); 1448 (m); 1430 (w); 1262 (m); 1198 (m); 1117 (vs); 1094 (vs); 1026 (s); 895 (m); 849 (m); 823 (m); 798 (m); 731 (m); 697 (m); 605 (m); 508 (s); 486 (m); 455 (m); 419 (m).
1H -NMR (C_6D_6) [ppm]:	7,88-7,78 (m; 4H, Si-Ph- H^2 , - H^6); 7,0-7,18 (m; 6H, Si-Ph- H^3 , - H^4 , - H^5); 2,21-1,96 (m(br); 14H, c-Hexyl- CH_2); 1,85-1,40 (m(br); 35H, c-Hexyl- CH_2); 1,36-1,11 (m(br); 21H, c-Hexyl- CH_2); 1,11-0,77 (m(br); 7H, c-Hexyl- CH); 0.94 (s; 3H, Si- CH_3).
^{13}C -NMR (C_6D_6) [ppm]:	137,79 (s, -CH; Si-Ph- C^1); 134,65 (s, -CH; Si- Ph- C^2 , - C^6); 129,88 (s, -CH; Si-Ph- C^4); 27,93, 27,65, 27,41, 27,36, 27,32, 27,20, 27,12, 26,97 (m (br), - CH_2 ; c-Hexyl- C^2 bis C^6); 25,31, 24,75, 24,09, 23,70, 23,48 (s, -CH; c-Hexyl- C^1); -0.14 (s, - CH_3 ; Si- CH_3).
^{29}Si -NMR [ppm]:	-9,76 (s; O-Si-Ph ₂ Me); -66,52; -66,75; -67,80, -67,89, -69,46 (s, O ₃ -Si-c-Hex); -68,24 (s; O ₂ - Si-Cl ₂).

Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

7.4.3. Synthese von Cyclohexyl-POSS-siloxandiol (**23**)

(1,3,5,7,9,11,15-Heptacyclohexyltetracyclo[9.5.1.13,9.15,11]octasiloxan-endo-[(7-methyldiphenylsilyloxy)-7,14-diol])

**34****23**

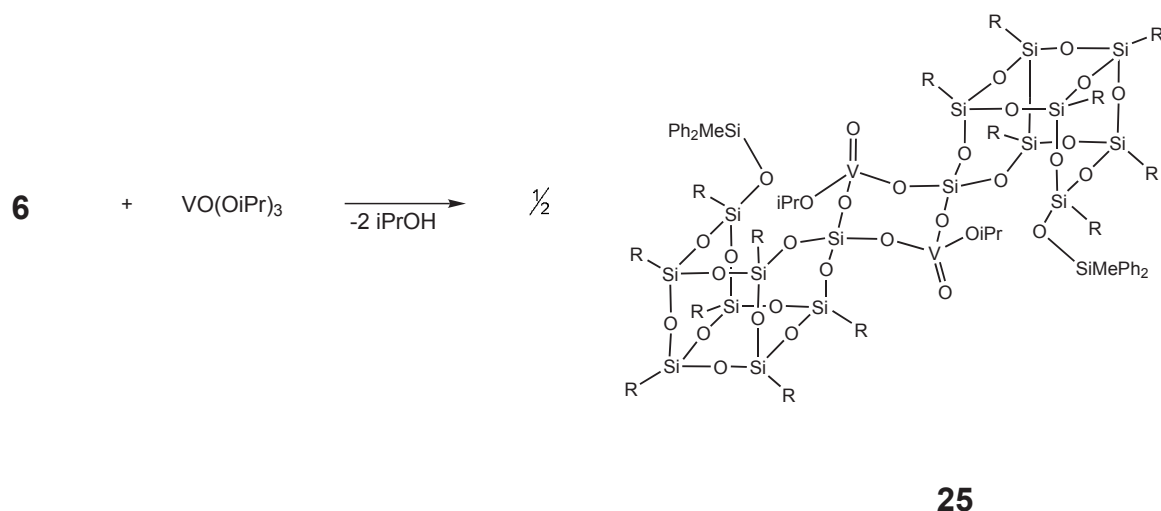
In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[166] wurde eine Suspension aus 3,59 g (2,83 mmol) Cyclohexyl-POSS-dichlorosiloxan **32** in 20 ml THF, das mit 1 ml destilliertem Wasser versetzt worden war, wurde für 30 Minuten gerührt und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Das schaumige Produkt wurde je zwei Mal in 20 ml Toluol und in 20 ml n-Hexan gelöst und jeweils im HV getrocknet. Anschließend wurde der weiße Rückstand zweimal aus 60 ml bzw. 30 ml n-Hexan über Nacht bei -30°C umkristallisiert. Es konnten farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für den Kohlenstoffwert eine Abweichung, die vermutlich aus SiC-Bildung resultiert. Eine ähnliche Abweichung ergab sich auch für das Cyclopentylderivat 1,06 %.^[166]

Aussehen:	farblose Kristalle
Ausbeute:	2,71 g (2,20 mmol); 77,8 %.
	Gesamtausbeute über drei Stufen: ca. 65,2 %
Molmasse:	1230,08 g/mol
Summenformel:	C ₅₅ H ₉₂ O ₁₄ Si ₉
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 52,60 (53,7)
	H: 7,57 (7,54)
IR [cm ⁻¹]:	3590 (w); 3450 (w); 2922 (s); 2849 (s); 1448 (m); 1260 (m); 1197 (m); 1111 (vs); 1062 (m); 1027 (m); 998 (m); 894 (m); 849 (m); 824 (w); 797 (m); 731 (w); 699 (w); 511 (m); 464 (w); 416 (w).
¹ H-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]:	7,84-7,78 (m; 4H, Si-Ph- <i>H</i> ² , - <i>H</i> ⁶); 7,32-7,18 (m; 6H, Si-Ph- <i>H</i> ³ , - <i>H</i> ⁴ - <i>H</i> ⁵); 2,65 (s; 1H, Si-OH); 2,23-1,93 (m(br); 14H, c-Hexyl-CH ₂); 1,91 (s; 1H, Si-OH); 1,86-1,38 (m(br); 35H, c-Hexyl-CH ₂); 1,38-1,13 (m(br); 21H, c-Hexyl-CH ₂); 1,13-0,69 (m(br); 7H, c-Hexyl- CH); 0,92 (s; 3H, Si-CH ₃)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]:	137,68 (s, -CH, Si-Ph-C ¹); 134,70 (s, -CH; Si-Ph-C ² , -C ⁶); 130,12 (s, -CH; Si-Ph-C ⁴); 27,96, 27,88, 27,73, 27,46, 27,31, 27,20 (m(br), -CH ₂ , c-Hexyl-C ² bis -C ⁶); 25,26, 24,77, 24,25, 23,73, 23,61 (s, -CH, c-Hexyl- C ¹); -0,42 (s, -CH ₃ ; Si-CH ₃).
²⁹ Si-NMR [ppm]:	-9,07 (s; O-Si-Ph ₂ Me); -66,29; -66,63; -66,78, - 67,55, -69,00 (s, O ₃ -Si-c-Hex); -88,78 (s; O ₂ -Si-(OH) ₂)

Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

7.4.4. Synthese von Vanadium(V)-oxy-isopropoxy-cyclopentyl-POSS-siloxandiolat (25)

(7-Diphenylmethylsiloxyl-3,5,7,11,13,15-heptacyclopentyltetracyclo[7.3.3.1^{5,11}]-octasiloxan-1-diolato-isopropoxyoxy-vanadat(V))



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[166] wurde zu einer Lösung aus 0,71 g (0,63 mmol) Cyclopentyl-POSS-siloxandiol **6** in 40 ml n-Hexan unter Rühren 0,08 ml (0,34 mmol) Triisopropoxyvanadiumoxid langsam zugetropft und die Lösung 65 Stunden lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das weiße Pulver im Hochvakuum getrocknet, in wenig Hexan aufgenommen und bei Raumtemperatur 6 Monate stehen gelassen. Es konnten farblose Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Eine Abweichung des Kohlenstoffwertes in der Elementaranalyse tritt aufgrund von SiC-Bildung auf.

Aussehen:	farblose Kristalle
Ausbeute:	0,21 g (84 μ mol); 49,5 %
Molmasse:	2511,84 g/mol
Summenformel:	C ₁₀₂ H ₁₆₆ O ₃₂ Si ₁₈ V ₂
Schmelzpunkt	192 °C

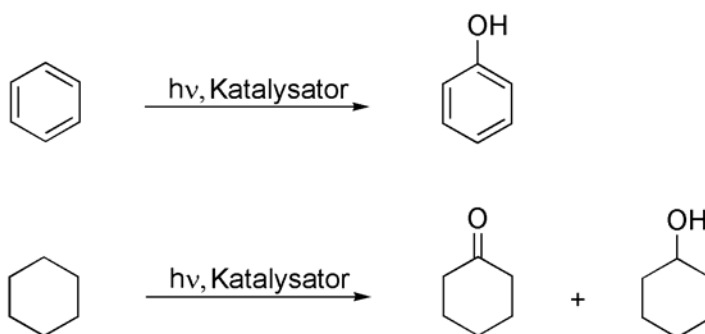
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 47,25 (48,77) H: 6,62 (6,66)
IR [cm ⁻¹]:	2950 m, 2866 m, 1451 vw, 1428 vw, 1260 vw, 1248 sh, 1117 vs, 1098 sh, 1058 sh, 1041 sh, 914 vw, 879 vw, 797 m, 760 vw, 730 m, 697 m, 490 s, 453 sh, 430,6 sh, 383 vw
Raman [cm ⁻¹]:	3048 m, 2957 vs, 2907 sh, 2866 vs, 1590 w, 1568 w, 1474 vw, 1448 m, 1324 vw, 1295 vw, 1255 vw, 1192 vw, 1157 vw, 1113 vw, 1027 m, 999 s, 961 vw, 892 m, 854 w, 801 vw, 750 vw, 709 vw, 673 vw, 637 vw, 619 w, 490 w, 427 vw, 400 vw, 324 vw, 243 vw, 219 vw.
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	7,71-7,55 (m; 4H, Si-Ph- <i>H</i> ² , - <i>H</i> ⁶); 7,44-7,28 (m; 6H, Si-Ph- <i>H</i> ³ , - <i>H</i> ⁴ , - <i>H</i> ⁵); 5,14 (sept, ³ J _{CH} = 6,16 Hz; 0,4H, <i>i</i> Pr-CH ₃); 1,88-1,67 (m(br); 7H, c-Pentyl-CH ₂); 1,65-1,30 (m(br); 35H, c-Pentyl-CH ₂); 1,26 (d, ³ J _{C-H} = 6,11 Hz; 2,5H, <i>i</i> Pr-CH ₃); 1,16-0,82 (m(br); 7H, c-Pentyl-CH); 0,78 (s; 3H, Si-CH ₃).
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]:	137,93 (s, -CH; Si-Ph-C ¹); 134,14 (s, -CH; Si-Ph-C ² und -C ⁶); 129,20 (s, -CH; Si-Ph-C ⁴); 127,53 (s, -CH; Si-Ph-C ³ , -C ⁵); 27,56, 27,35, 27,06, 27,92 (m(br), -CH ₂ , c-Pentyl-C ² bis -C ⁵); 24,89, 24,71, 24,52, 24,35, 23,98 (s, -CH; c-Pentyl-C ¹); 23,01 (s, -CH ₃ ; <i>i</i> Pr-CH ₃); -0,86 (s, -CH ₃ ; Si-CH ₃).
²⁹ Si-NMR [ppm]:	-10,48 (s; O-Si-Ph ₂ Me); -21,91 (s; O ₂ -Si-(OV) ₂); -65,05; -65,64; -65,77, -66,12, -67,94 (s, O ₃ -Si-c-Pentyl).
⁵¹ V-NMR[ppm]:	-682,03

7.4.5. Photolysereaktionen

7.4.5.1. Technischer Aufbau:

Für die Durchführung der Versuche wurde eine fokussierbare 200 W Quecksilberdampf-Lampe (LOT-Oriel, 6283 USH) verwendet. Die Bestrahlungszeit betrug 6 Stunden und wurde mit einer Zeitschaltuhr gesteuert. Als Reaktionsgefäß wurde ein Schlenkkolben mit Young-Hahn verwendet, der ein Volumen von ca. 235 ml hatte. Die Reaktionslösung wurde vor dem Befüllen mit 1,6 bar Sauerstoff entgast. Der Abstand zwischen dem Schlenkgefäß und dem Lampengehäuse betrug 27,5 cm.

7.4.5.2. Durchführung der Bestrahlungsversuche



20 ml Reaktionslösung (siehe unten) wurden mit 50 μmol bzw. 25 μmol der Katalysatorverbindung versetzt, für kurze Zeit gerührt, anschließend entgast und 1,6 bar Sauerstoff in das Younghahngefäß eingelassen. Unter starkem Rühren wurde die Lösung sechs Stunden lang mit einer UV-Lampe bestrahlt. Bei Ansätzen mit Vanadiumkatalysatoren, wurden mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, ca. 20 Minuten über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde entweder mit kleinen Portionen Diethylether (Benzol-Bestrahlungsversuche) oder mit Cyclohexan gewaschen. Das Filtrat wurde mit einem GC/MS-Gerät (Varian

GC/MS 4000) analysiert. Mit Hilfe einer zuvor erstellten Eichkurve ergaben sich die im folgenden angegebenen Werte.

7.4.5.3. Photolyse von Benzol/Acetonitril/Katalysator-Lösungen

Reaktionslösung: 10 ml Benzol, 10 ml Acetonitril

Interner Standard: Brombenzol (6,4 mmol/l)

	Katalysator	Phenol		TON
	μmol	mmol/l	μmol	
	-	1,40	28	-
VO(acac) ₂	49,6	3,96	79	1,6
23	50,4	0,79	16	0,3
5	56,6	7,26	145	2,6
25	50,0	5,05	101	2,0

7.4.5.4. Photolyse von Cyclohexan/Katalysator-Lösungen

Reaktionslösung: 20 ml Cyclohexan

Interner Standard: Brombenzol (3,3 mmol/l)

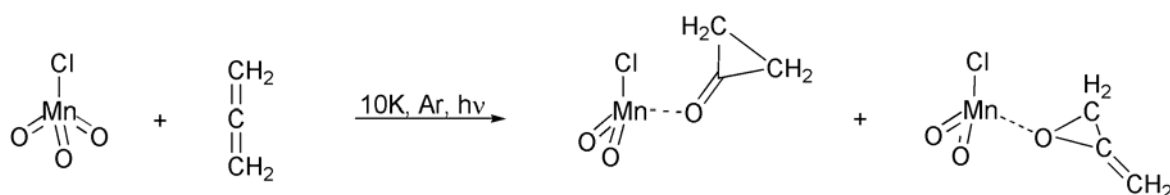
	Katalysator	Cyclohexanon		Cyclohexanol		TON
	μmol	mmol/l	μmol	mmol/l	μmol	
	-	0,77	15	1,21	24	-
VO(acac) ₂	25,8	3,07	61	2,28	46	4,1
23	25,6	1,31	26	0,96	19	1,8
5	27,3	18,80	376	18,15	363	27,1
25	23,7	0,89	18	4,99	100	5,0

7.4.6. Matrixisoliationsversuche

7.4.6.1. Synthese von $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$

In ein Reaktionsgefäß mit Young-Hahn, dass ein Volumen von ca. 3 ml besaß, wurden 1 g (0,8 ml) 98,16 % ^{18}O angereichertes Wasser der Firma HYOX¹⁸ (Lot Number: 2005-21P) auf 0,061 g Kaliumpermanganat gegeben und nach kurzer Evakuierung der überstehenden Gasphase für einen Tag bei 110°C in einen Trockenschrank gestellt. Das Wasser wurde anschließend im Vakuum entfernt und das ^{18}O angereicherte Kaliumpermanganat im Hochvakuum getrocknet. Die Synthese von $\text{Mn}^{18}\text{O}_3\text{Cl}$ wurde entsprechend der Literatur durchgeführt^[79, 261]. Dazu wurde die Chlorsulfonsäure in den Bereich zwischen dem Schliff des Gefäßes und dem geschlossenen Young-Hahn gegeben, an die Hochvakuumlinie angeschlossen und für einige Stunden entgast. Unter starkem Rühren und Kühlen des ^{18}O -Kaliumpermanganats auf - 70°C wurde der Young-Hahn leicht geöffnet, und die Chlorsulfonsäure floss langsam in das Reaktionsgefäß. Die Temperatur wurde anschließend auf - 30°C erhöht und nach fraktionierter Vakuumdestillation mittels zwei hintereinander geschalteter Kühlfallen (- 50°C und - 90°C) reines ^{18}O -Permanganylchlorid erhalten. Zur Reinheitskontrolle wurde die Verbindung in einer Argonmatrix mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Es wurden die literaturbekannten Banden [912,8, 844,6, 454,2 cm^{-1}] gefunden.^[269]

7.4.6.2. Matrixisolierung von Cyclopropanon- und Allenoxid- MnO_2Cl -Komplexen



Zu Beginn wurde mit Hilfe einer Hochvakuumlinie eine 10 %ige Allen/Argon-Mischung in einem 1l-Rundkolben mit Young-Hahn hergestellt. Der befüllte Gaskolben wurde über Nacht stehen gelassen um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Anschließend wurde der Gaskolben an die Glas-Vakuumlinie der Matrixanlage angeschlossen. Der Kaltkopf wurde durch Einschalten der Heliumkühlung auf 10 K abgekühlt. Als nächstes wurde mit dem Kondensieren der Gase begonnen. Die Aufdampftrate der Allen/Argon-Gasmischung wurde über ein Nadelventil reguliert und auf konstant 0,1 torr/min eingestellt. Die Konzentration des Permanganylchlorids in der Matrix wurde über die Temperatur des Vorratsgefäßes geregelt; während des Aufkondensierens (30 Minuten) wurde sie auf konstant - 65°C gehalten. Nach Erzeugung der Allen/MnO₃Cl/Argon-Matrix wurde diese für 5 Minuten mit Licht der Wellenlänge 546 nm bestrahlt, ein IR-Spektrum aufgenommen, nochmals für 20 Minuten photolysiert und ein weiteres IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigten sich keine Unterschiede zwischen den gemessenen Spektren. In Kapitel 4.1 wird die Bildung der entstandenen Cyclopropanon- und Allenoxid-MnO₂Cl-Produkte ausführlich diskutiert.

7.4.7. Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

Die röntgenographische Strukturanalyse erfolgte an einem STOE *Stadi-4* Vierkreisdiffraktometer, STOE *IPDS*- oder einem STOE *IPDS-2T* Diffraktometer. Die Kristalle wurden, falls erforderlich, in einem kalten Stickstoffstrom präpariert, die Kristalloberfläche zum Schutz mit einem Öl benetzt und mit Silikonfett auf dem Probenträger befestigt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Mo-K_α-Röhre. Die Messdaten wurden auf Lorentz- oder Polarisationsseffekte korrigiert. Die Programme SHELXL-97^[318], SHELXS-97^[319] und SHELXTL5.1^[320] wurden für die Lösung und Verfeinerung der Messdaten verwendet. Die graphische Bearbeitung und Auswertung wurde mit dem Programm DIAMOND Version 3.1a^[321] durchgeführt. Die Übereinstimmungsfaktoren R1 und Rw sind ein Maß für die Qualität der berechneten Lösung und wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_E||}{\sum |F_0|} \qquad R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0)^2}}$$

F_0 = experimenteller Betrag der Strahlungsamplitude

F_c = berechneter Betrag der Strahlungsamplitude

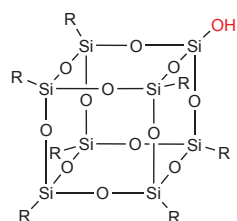
w = Wichtungsfaktor

Die Standardabweichungen der Kristalldaten sind in der folgenden Tabelle jeweils in Klammern hinter jedem Wert in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

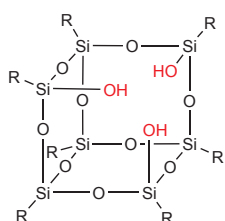
EXPERIMENTELLER TEIL

Verbindung	23	25	24
Name (interne Bezeichnung)	MAN24	brand7a	MAN47
Summenformel	C ₅₅ H ₉₂ O ₁₄ Si ₉	C ₅₆ H ₈₃ O ₁₆ Si ₉ V	C ₁₁₀ H ₉₀ O ₂₇ Si ₁₈
Molmasse [g/mol]	1230,08	1255,92	2349,45
Kristalldimension [mm]	0,40 x 0,32 x 0,24	0,40 x 0,36 x 0,18	0,60 x 0,30 x 0,25
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P -1	P -1	P -1
a [Å]	15,2896(8)	13,076(4)	15,1218(8)
b [Å]	16,8710(8)	14,748(3)	18,9632(8)
c [Å]	25,7165(2)	18,540(5)	25,5957(3)
α [°]	96,135(4)	77,43(3)	85,552(4)
β [°]	95,751(4)	77,90(3)	87,522(4)
γ [°]	101,073(4)	67,34(3)	78,614(4)
Zellvolumen [Å ³]	6423,1(5)	3188,7(5)	7170,7(6)
Formeleinheit pro Zelle Z	4	2	2
Dichte (ber.) [e Å ⁻³]	1,265	1,308	1,231
Gemessene/ unabh. / beob.	89370/34452/20730	20620 / 8447/	73046/32113/21370
Reflexe		3904	
Verfeinerte Parameter	1410	694	1533
Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.515	1,085	0,769
R ₁ / R _w [%]	9,06 / 24,71	9,48 / 25,19	8,76 / 20,68
Messtemperatur [K]	100	180	100

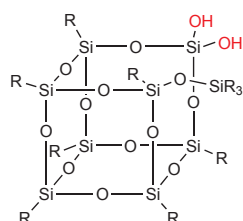
8. Formelübersicht



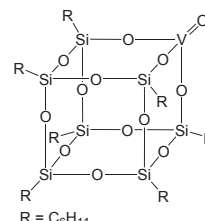
1



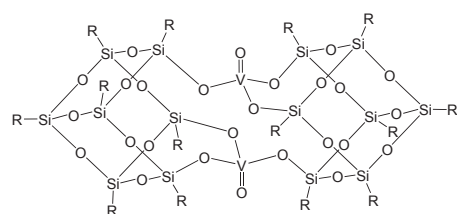
2



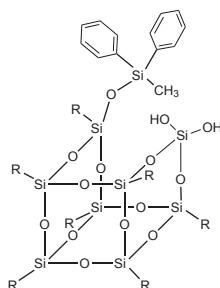
3



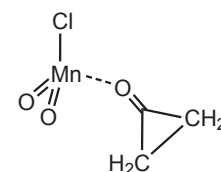
4



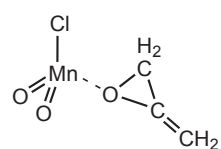
5 (R=C₆H₁₁)



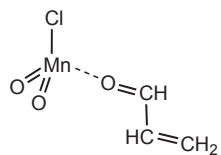
6 (R=C₆H₉)



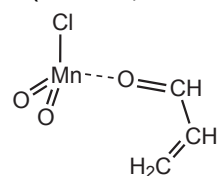
7



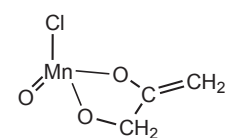
8



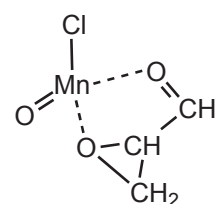
9



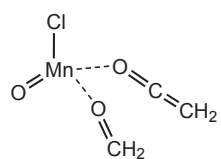
10



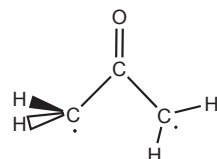
11



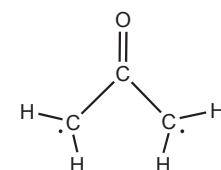
12



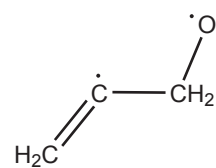
13



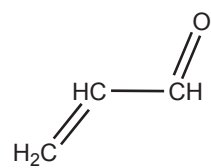
14



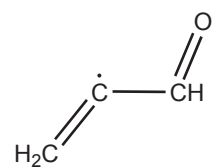
15



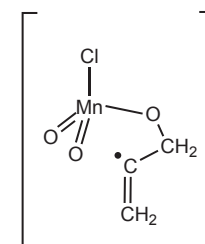
16



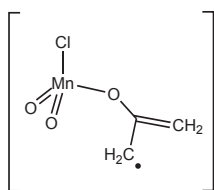
17



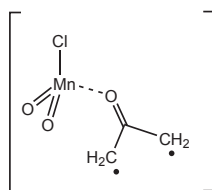
18



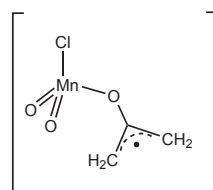
19



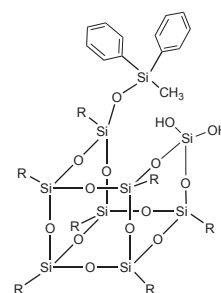
20



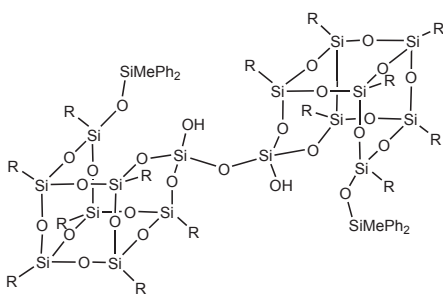
21



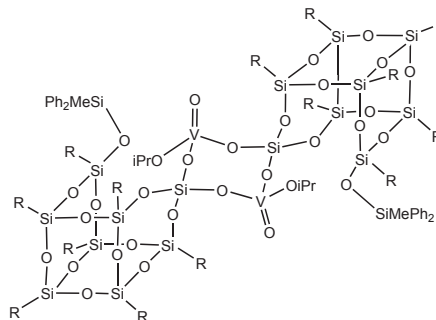
22



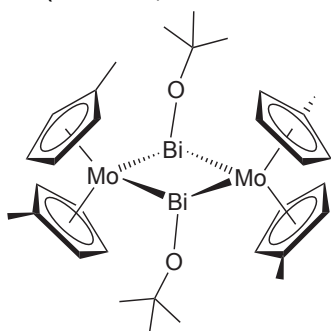
23 (R=C₆H₁₁)



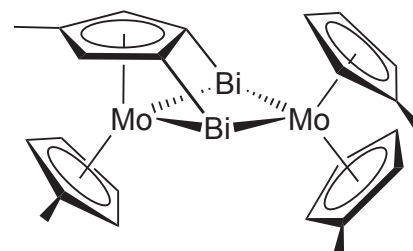
24 (R=C₆H₁₁)



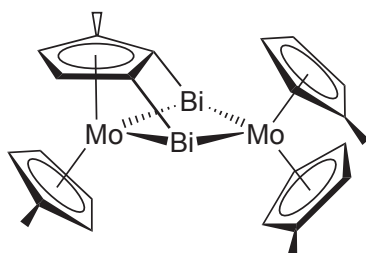
25 (R=C₆H₁₁)



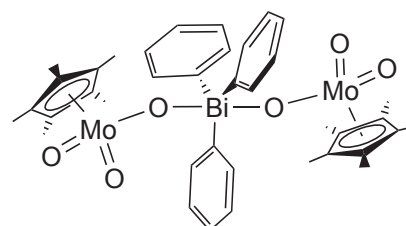
26



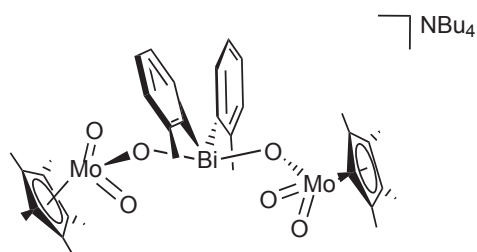
27



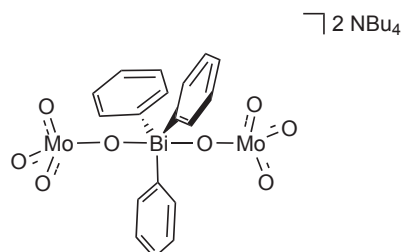
27'



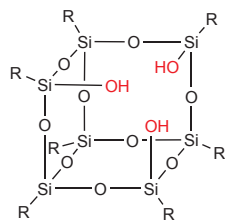
28



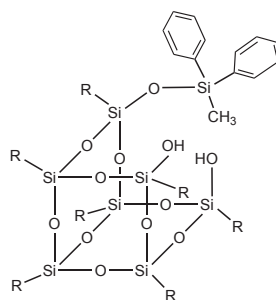
30



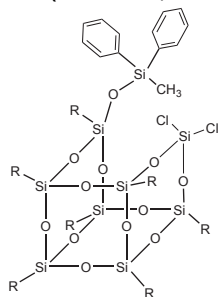
31



32 ($R=C_6H_{11}$)



33 ($R=C_6H_{11}$)



34 ($R=C_6H_{11}$)

9. Anhang

9.1. Anhang A

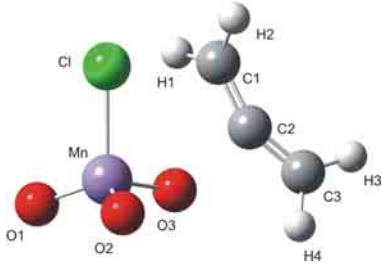
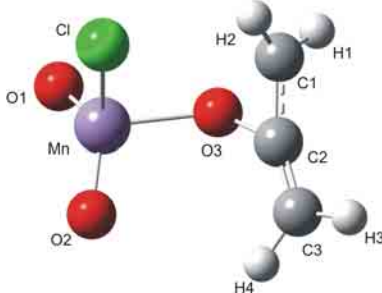
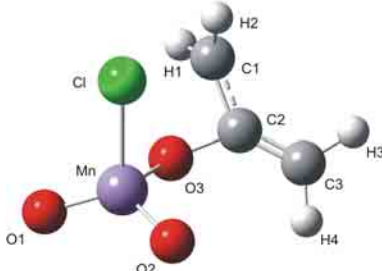
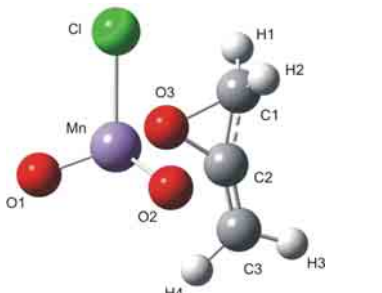
Gegenüberstellung der mit B3LYP/6-311G(d) bzw. LANL2DZ berechneten IR-Frequenzen von ${}^37^R$ und ${}^38^R$

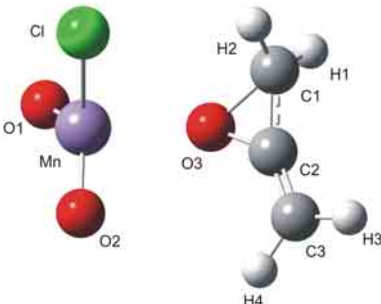
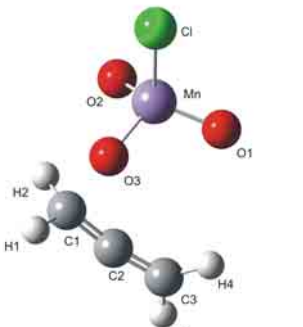
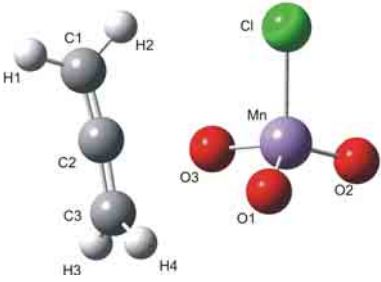
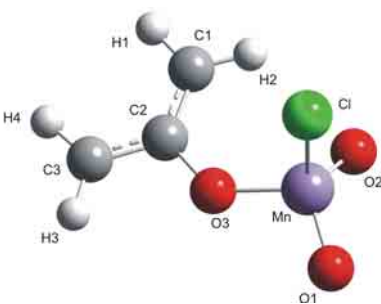
Die Molekülstrukturen von ${}^37^R$ und ${}^38^R$ wurden mit dem Funktional B3LYP in Kombination mit dem Basissatz LANL2DZ bzw. 6-311G(d) berechnet. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Die Frequenz ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben.

${}^37^R$				${}^38^R$			
LANL2DZ		6-311G(d)		LANL2DZ		6-311G(d)	
Frequenz	Intensität	Frequenz	Intensität	Frequenz	Intensität	Frequenz	Intensität
3257,7	0,00	3204,9	0,00	3305,06	0,00	3262,20	0,00
3244,3	0,00	3192,9	0,00	3283,79	0,01	3229,54	0,01
3152,3	0,03	3117,5	0,01	3191,77	0,03	3168,49	0,00
3145,8	0,00	3114,2	0,00	3160,09	0,02	3126,91	0,02
1830,1	1,00	1886,4	1,00	1875,40	0,39	1881,59	0,36
1447,6	0,02	1440,0	0,01	1496,01	0,01	1503,75	0,00
1435,8	0,07	1422,8	0,04	1448,62	0,12	1439,66	0,03
1158,7	0,00	1165,3	0,00	1192,19	0,04	1201,26	0,02
1130,9	0,01	1124,9	0,00	1100,06	0,52	1117,98	0,33
1125,9	0,00	1104,2	0,12	1063,22	0,00	1097,45	0,01
1077,6	0,10	1069,7	0,07	994,09	0,13	1087,19	1,00
1072,1	0,22	1057,2	0,40	987,71	0,14	1029,95	0,03
1048,6	0,06	1025,4	0,15	974,12	0,64	1021,36	0,04
964,2	0,26	1011,4	0,13	951,18	0,55	1005,16	0,31
848,9	0,11	969,3	0,20	829,12	1,00	873,87	0,41
754,6	0,00	722,5	0,04	790,90	0,10	855,62	0,24
698,8	0,09	691,9	0,00	719,28	0,00	730,23	0,00
696,0	0,01	686,5	0,00	597,48	0,20	691,54	0,16
520,0	0,04	521,3	0,03	402,48	0,14	426,90	0,28
376,4	0,16	416,8	0,23	368,68	0,13	394,61	0,05
310,3	0,01	308,1	0,04	367,37	0,21	376,57	0,01
288,4	0,02	297,7	0,02	285,64	0,02	312,63	0,07
252,0	0,17	239,1	0,13	256,81	0,55	235,44	0,33
220,9	0,04	198,9	0,02	220,35	0,01	199,46	0,04
180,7	0,03	167,3	0,06	180,74	0,02	179,69	0,04
151,9	0,00	138,9	0,06	169,30	0,07	150,53	0,01
137,8	0,00	110,5	0,04	137,55	0,01	121,95	0,02
82,9	0,00	73,7	0,01	100,67	0,01	84,87	0,01
66,9	0,00	59,0	0,00	77,11	0,00	63,16	0,00
30,9	0,01	26,8	0,01	27,85	0,01	22,37	0,00

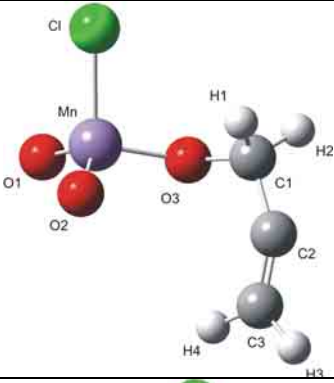
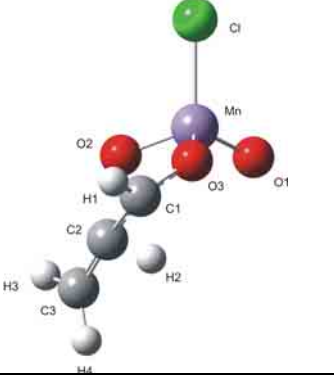
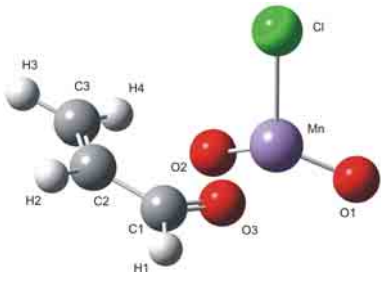
9.2. Anhang B

Graphische Darstellung, ausgewählte Bindungslängen und -winkel der berechneten Übergangsstrukturen und Zwischenstufen (Kapitel 4.1).

${}^1_zTS^{20}$ 	Mn-Cl	2,126 Å	C2-C3	1,310 Å
	Mn-O1	1,552 Å	Mn-O3-C2	20,9°
	Mn-O2	1,551 Å	Cl-Mn-O3	99,6°
	Mn-O3	1,626 Å	Cl-Mn-O2	109,6°
	O3-C1	2,624 Å	C1-C2-C3	154,3°
	O3-C2	1,938 Å	Cl-Mn-O3-C2	12,4°
	C1-C2	1,348 Å	H1-C1-C3-H3	93,7°
${}^1_{20}$ 	Mn-Cl	2,198 Å	C2-C3	1,308 Å
	Mn-O1	1,547 Å	Mn-O3-C2	125,3°
	Mn-O2	1,553 Å	Cl-Mn-O3	93,1°
	Mn-O3	1,970 Å	Cl-Mn-O2	111,5°
	O3-C1	1,519 Å	C1-C2-C3	159,2°
	O3-C2	1,406 Å	Cl-Mn-O3-C2	69,8°
	C1-C2	1,431 Å	H1-C1-C3-H3	77,4°
${}^1_zTS^8$ 	Mn-Cl	2,178 Å	C2-C3	1,325 Å
	Mn-O1	1,546 Å	Mn-O3-C2	125,9°
	Mn-O2	1,549 Å	Cl-Mn-O3	91,8°
	Mn-O3	1,844 Å	Cl-Mn-O2	111,2°
	O3-C1	2,010 Å	C1-C2-C3	138,0°
	O3-C2	1,371 Å	Cl-Mn-O3-C2	64,1°
	C1-C2	1,431 Å	H1-C1-C3-H3	106,1°
1_8 	Mn-Cl	2,197 Å	C2-C3	1,308 Å
	Mn-O1	1,548 Å	Mn-O3-C2	127,1°
	Mn-O2	1,553 Å	Cl-Mn-O3	89,7°
	Mn-O3	1,952 Å	Cl-Mn-O2	111,1°
	O3-C1	1,503 Å	C1-C2-C3	159,7°
	O3-C2	1,399 Å	Cl-Mn-O3-C2	134,7°
	C1-C2	1,438 Å	H1-C1-C3-H3	75,9°

38		Mn-Cl	2,177 Å	C2-C3	1,435 Å
		Mn-O1	1,556 Å	Mn-O3-C2	127,8°
		Mn-O2	1,561 Å	Cl-Mn-O3	98,2°
		Mn-O3	2,205 Å	Cl-Mn-O2	114,7°
		O3-C1	1,502 Å	C1-C2-C3	158,1°
		O3-C2	1,386 Å	Cl-Mn-O3-C2	70,3°
		C1-C2	1,435 Å	H1-C1-C3-H3	75,8°
$^1_{\text{t}}\text{TS}^8$		Mn-Cl	2,162 Å	C2-C3	1,289 Å
		Mn-O1	1,552 Å	Mn-O3-C1	119,6°
		Mn-O2	1,560 Å	Cl-Mn-O3	102,1°
		Mn-O3	1,654 Å	Cl-Mn-O2	110,6
		O3-C1	1,767 Å	C1-C2-C3	170,4°
		O3-C2	2,459 Å	Cl-Mn-O3-C1	154,3°
		C1-C2	1,362 Å	H1-C1-C3-H3	82,1°
$^3_{\text{z}}\text{TS}^{22}$		Mn-Cl	2,151 Å	C2-C3	1,336 Å
		Mn-O1	1,557 Å	Mn-O3-C2	114,2°
		Mn-O2	1,550 Å	Cl-Mn-O3	103,1°
		Mn-O3	1,703 Å	Cl-Mn-O2	109,2°
		O3-C1	2,973 Å	C1-C2-C3	174,5°
		O3-C2	2,265 Å	Cl-Mn-O3-C2	-71,8°
		C1-C2	1,294 Å	H1-C1-C3-H3	88,1°
322		Mn-Cl	2,136 Å	C2-C3	1,388 Å
		Mn-O1	1,551 Å	Mn-O3-C2	133,0°
		Mn-O2	1,545 Å	Cl-Mn-O3	102,0°
		Mn-O3	1,744 Å	Cl-Mn-O2	109,4°
		O3-C1	2,396 Å	C1-C2-C3	124,6°
		O3-C2	1,365 Å	Cl-Mn-O3-C2	-65,0°
		C1-C2	1,395 Å	H1-C1-C3-H3	1,1°

${}^3_z\text{TS}^7$		Mn-Cl	2,163 Å	C2-C3	1,406 Å
		Mn-O1	1,610 Å	Mn-O3-C2	118,9°
		Mn-O2	1,556 Å	Cl-Mn-O3	103,2°
		Mn-O3	1,919 Å	Cl-Mn-O2	116,7°
		O3-C2	1,263 Å	C1-C2-C3	93,7
		C1-C3	2,046 Å	Cl-Mn-O3-C2	-126,6°
		C1-C2	1,396 Å	H1-C1-C3-H3	-1,7°
3_7		Mn-Cl	2,181 Å	C2-C3	1,452 Å
		Mn-O1	1,571 Å	Mn-O3-C2	38,2°
		Mn-O2	1,556 Å	Cl-Mn-O3	40,6°
		Mn-O3	2,164 Å	Cl-Mn-O2	115,1°
		O3-C2	1,212 Å	C1-C2-C3	57,1°
		C1-C3	1,571 Å	Cl-Mn-O3-C2	125.0°
		C1-C2	1,457 Å	H1-C1-C3-H3	-0,4°
${}^3_z\text{TS}^8$		Mn-Cl	2,155 Å	C2-C3	1,324 Å
		Mn-O1	1,557 Å	Mn-O3-C2	124,9°
		Mn-O2	1,557 Å	Cl-Mn-O3	101,8°
		Mn-O3	1,917 Å	Cl-Mn-O2	112,5°
		O3-C1	1,966 Å	C1-C2-C3	138,1°
		O3-C2	1,356 Å	Cl-Mn-O3-C2	-179,5°
		C1-C2	1,451 Å	H1-C1-C3-H3	85,2°
${}^3_i\text{TS}^{19}$		Mn-Cl	2,151 Å	C2-C3	1,336 Å
		Mn-O1	1,557 Å	Mn-O3-C2	27,7°
		Mn-O2	1,550 Å	Cl-Mn-O3	103,1°
		Mn-O3	1,703 Å	Cl-Mn-O2	109,3°
		O3-C3	2,299 Å	C1-C2-C3	175,2°
		O3-C2	2,265 Å	Cl-Mn-O3-C2	-71,8°
		C1-C2	1,294 Å	H1-C1-C3-H3	-92,7°

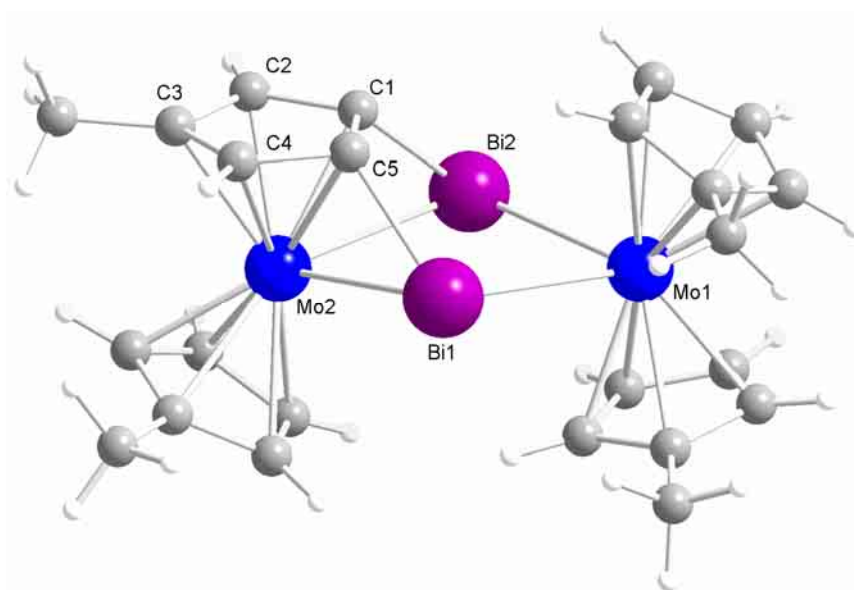
³ 19		Mn-Cl	2,139 Å	C2-C3	1,299 Å
		Mn-O1	1,549 Å	Mn-O3-C2	124,3°
		Mn-O2	1,554 Å	Cl-Mn-O3	1,740°
		Mn-O3	1,740 Å	Cl-Mn-O2	109,1°
		O3-C1	1,443 Å	C1-C2-C3	147,4°
		O3-C2	2,374 Å	Cl-Mn-O3-C2	-129,3°
		C1-C2	1,462 Å	H1-C1-C3-H3	-63,8°
³ _t TS ¹⁰		Mn-Cl	2,169 Å	C1-C2	1,392 Å
		Mn-O1	1,553 Å	Mn-O3-C2	117,6°
		Mn-O2	1,615 Å	Cl-Mn-O3	104,9°
		Mn-O3	1,907 Å	C1-H2-C2	53,8°
		O3-C1	1,299 Å	C1-C2-C3	169,7°
		C1-H2	1,287 Å	Cl-Mn-O3-C2	117,7°
		C2-H2	1,452 Å	H1-C1-C3-H3	93,2°
³ 10		Mn-Cl	2,182 Å	C2-C3	1,342 Å
		Mn-O1	1,555 Å	Mn-O3-C2	21,4°
		Mn-O2	1,585 Å	Cl-Mn-O3	41,3°
		Mn-O3	2,046 Å	Cl-Mn-O2	110,5°
		O3-C1	1,234 Å	C1-C2-C3	124,2°
		O2-H4	2,220 Å	Cl-Mn-O3-C2	-147,6°
		C1-C2	1,455 Å	H1-C1-C3-H3	11,6°

9.3. Anhang C

Strukturdaten von **26** und der für die AIM-Analyse verwendeten optimierten Struktur

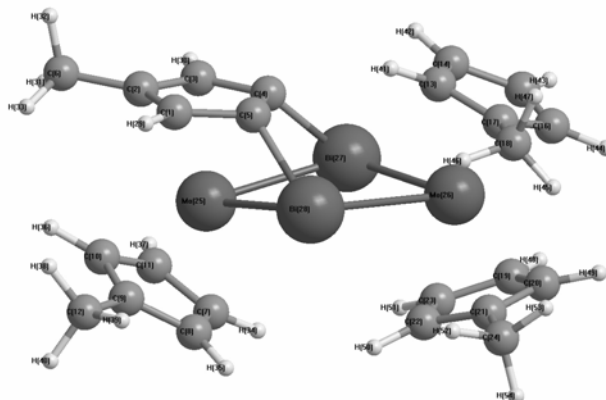
Im Folgenden sind die berechneten Bindungswinkel (in Grad) und –längen (in [Å]) von **26** und der mit Hilfe von DFT – Methoden optimierten Struktur (siehe unten) aufgeführt.

26:



Mo1-Bi1	2.927(22)	Bi1-Mo1-Bi2	74.65(0)
Mo1-Bi2	2.942(16)	Bi1-Mo2-Bi2	75.9
Mo2-Bi1	2.890(9)	Mo1-Bi1-Mo2	103.57(1)
Mo2-Bi2	2.895(17)	Mo1-Bi2-Mo2	103.06(1)
Bi1-Bi2	3.558(11)	Mo2-Bi1-C5	50.27(0)
Bi1-C5	2.237(21)	Mo2-C5-Bi1	80.05(1)
Bi2-C1	2.261(15)	Mo2-Bi2-C1	49.44(0)
C1-C5	1.416(4)	Mo2-C1-Bi2	80.25(0)
C1-C2	1.480(5)	Bi1-C5-C1	118.44(1)
C2-C3	1.428(11)	Bi2-C1-C5	118.44(1)
C3-C4	1.449(5)		
C4-C5	1.442(6)	C2-C1-C5-C4	0.75(1)

Optimierte Struktur:



Bindungslängen der optimierten Struktur

C(1)-C(2)	1.445	C(12)-H(40)	1.101	Mo(26)-Bi(27)	2.959	C(19)-C(23)	1.437
C(1)-C(5)	1.457	C(13)-C(14)	1.444	Mo(26)-Bi(28)	2.959	C(19)-H(48)	1.080
C(1)-H(29)	1.082	C(13)-C(17)	1.436	C(7)-C(8)	1.440	C(20)-C(21)	1.450
C(2)-C(3)	1.444	C(13)-H(41)	1.079	C(7)-C(11)	1.440	C(20)-H(49)	1.081
C(2)-C(6)	1.507	C(14)-C(15)	1.435	C(7)-H(34)	1.080	C(21)-C(22)	1.439
C(3)-C(4)	1.458	C(14)-H(42)	1.078	C(8)-C(9)	1.440	C(21)-C(24)	1.506
C(3)-H(30)	1.082	C(15)-C(16)	1.449	C(8)-H(35)	1.081	C(22)-C(23)	1.444
C(4)-C(5)	1.478	C(15)-H(43)	1.080	C(9)-C(10)	1.454	C(22)-H(50)	1.081
C(4)-Bi(27)	2.199	C(16)-C(17)	1.451	C(9)-C(12)	1.507	C(23)-H(51)	1.081
C(5)-Bi(28)	2.198	C(16)-H(44)	1.081	C(10)-C(11)	1.452	C(24)-H(52)	1.096
C(6)-H(31)	1.097	C(17)-C(18)	1.506	C(10)-H(36)	1.082	C(24)-H(53)	1.096
C(6)-H(32)	1.100	C(18)-H(45)	1.096	C(11)-H(37)	1.080	C(24)-H(54)	1.100
C(6)-H(33)	1.097	C(18)-H(46)	1.096	C(12)-H(38)	1.097	Bi(27)-Bi(28)	3.583
Mo(25)-Bi(27)	2.940	C(18)-H(47)	1.100	C(12)-H(39)	1.097	C(19)-C(20)	1.447
Mo(25)-Bi(28)	2.945						

Bindungswinkel der optimierten Struktur

C(2)-C(1)-C(5)	109.141	C(9)-C(12)-H(40)	110.833
C(2)-C(1)-H(29)	125.034	H(38)-C(12)-H(39)	107.801

ANHANG

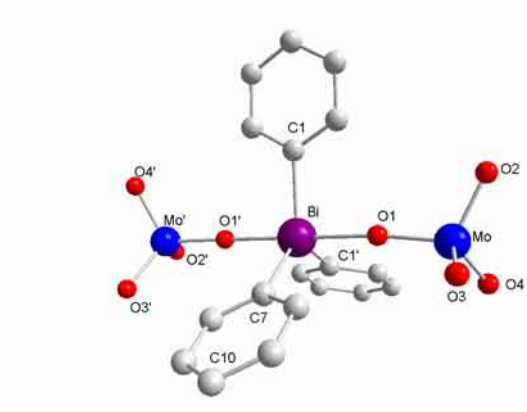
C(5)-C(1)-H(29)	125.798	H(38)-C(12)-H(40)	107.510
C(1)-C(2)-C(3)	107.597	H(39)-C(12)-H(40)	107.795
C(1)-C(2)-C(6)	126.144	C(14)-C(13)-C(17)	109.183
C(3)-C(2)-C(6)	126.081	C(14)-C(13)-H(41)	124.899
C(2)-C(3)-C(4)	109.199	C(17)-C(13)-H(41)	125.698
C(2)-C(3)-H(30)	124.995	C(13)-C(14)-C(15)	108.315
C(4)-C(3)-H(30)	125.787	C(13)-C(14)-H(42)	124.910
C(3)-C(4)-C(5)	106.995	C(15)-C(14)-H(42)	126.603
C(3)-C(4)-Bi(27)	117.253	C(14)-C(15)-C(16)	106.883
C(5)-C(4)-Bi(27)	118.542	C(14)-C(15)-H(43)	126.344
C(1)-C(5)-C(4)	107.062	C(16)-C(15)-H(43)	126.648
C(1)-C(5)-Bi(28)	117.183	C(15)-C(16)-C(17)	109.379
C(4)-C(5)-Bi(28)	118.680	C(15)-C(16)-H(44)	125.478
C(2)-C(6)-H(31)	111.663	C(17)-C(16)-H(44)	124.884
C(2)-C(6)-H(32)	110.046	C(13)-C(17)-C(16)	106.225
C(2)-C(6)-H(33)	111.677	C(13)-C(17)-C(18)	126.257
H(31)-C(6)-H(32)	107.458	C(16)-C(17)-C(18)	126.955
H(31)-C(6)-H(33)	108.370	C(17)-C(18)-H(45)	111.806
H(32)-C(6)-H(33)	107.441	C(17)-C(18)-H(46)	111.434
Bi(27)-Mo(25)-Bi(28)	75.014	C(17)-C(18)-H(47)	110.444
Bi(27)-Mo(26)-Bi(28)	74.522	H(45)-C(18)-H(46)	108.070
C(4)-Bi(27)-Mo(25)	50.239	H(45)-C(18)-H(47)	107.311
C(4)-Bi(27)-Mo(26)	100.901	H(46)-C(18)-H(47)	107.585
Mo(25)-Bi(27)-Mo(26)	104.296	C(20)-C(19)-C(23)	106.850
C(5)-Bi(28)-Mo(25)	50.136	C(20)-C(19)-H(48)	126.587
C(5)-Bi(28)-Mo(26)	100.909	C(23)-C(19)-H(48)	126.396
Mo(25)-Bi(28)-Mo(26)	104.179	C(19)-C(20)-C(21)	109.576
C(8)-C(7)-C(11)	108.408	C(19)-C(20)-H(49)	125.392
C(8)-C(7)-H(34)	125.780	C(21)-C(20)-H(49)	124.870
C(11)-C(7)-H(34)	125.768	C(20)-C(21)-C(22)	106.157
C(7)-C(8)-C(9)	109.180	C(20)-C(21)-C(24)	126.874
C(7)-C(8)-H(35)	125.829	C(22)-C(21)-C(24)	126.355
C(9)-C(8)-H(35)	124.945	C(21)-C(22)-C(23)	109.145
C(8)-C(9)-C(10)	106.396	C(21)-C(22)-H(50)	125.272

C(8)-C(9)-C(12)	126.356	C(23)-C(22)-H(50)	125.240
C(10)-C(9)-C(12)	126.830	C(19)-C(23)-C(22)	108.268
C(9)-C(10)-C(11)	109.112	C(19)-C(23)-H(51)	126.053
C(9)-C(10)-H(36)	125.045	C(22)-C(23)-H(51)	125.371
C(11)-C(10)-H(36)	125.662	C(21)-C(24)-H(52)	111.614
C(7)-C(11)-C(10)	106.898	C(21)-C(24)-H(53)	111.598
C(7)-C(11)-H(37)	126.318	C(21)-C(24)-H(54)	110.532
C(10)-C(11)-H(37)	126.638	H(52)-C(24)-H(53)	107.854
C(9)-C(12)-H(38)	111.478	H(52)-C(24)-H(54)	107.666
C(9)-C(12)-H(39)	111.250	H(53)-C(24)-H(54)	107.385

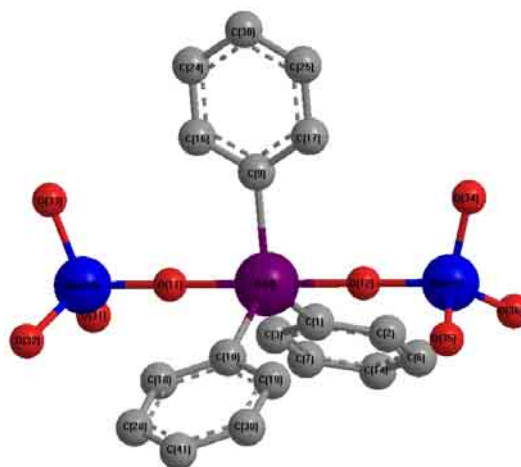
9.4. Anhang D

Vergleich der Bindungslängen und –winkel der berechneten Verbindungen 30 und 31 mit den jeweiligen Molekülstrukturen.

Im Folgenden sind die Bindungswinkel in Grad und –längen in [Å] aufgeführt.



31



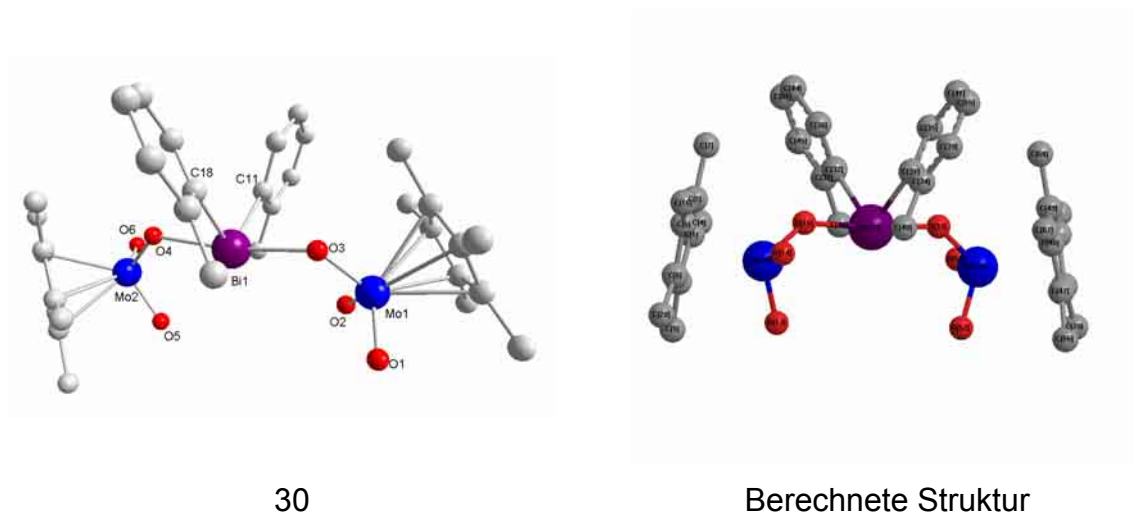
Berechnete Struktur

31		Δ (gem.-ber.)	Δ in Prozent		Berechnete Struktur
Bi1-O3	2.331	0,017	0,73	2.314	Bi24-O33
Bi1-O4	2.367	0,054	2,28	2.313	Bi24-O15
Bi1-C18	2.266	-0,007	-0,31	2.273	Bi24-C31
Bi1-C11	2.252	-0,021	-0,93	2.273	Bi24-C32
Mo2-O4	1.765	-0,08	-4,53	1.845	Mo5-O15
Mo2-O5	1.733	-0,05	-2,89	1.783	Mo5-O14
Mo2-O6	1.731	-0,047	-2,72	1.778	Mo5-O13
Mo1-O3	1.800	-0,045	-2,50	1.845	Mo38-O33
Mo1-O1	1.714	-0,064	-3,73	1.778	Mo38-O52
Mo1-O2	1.713	-0,07	-4,09	1.783	Mo38-O53
O4-Bi1-C18	83.7	-6,263	-7,48	89.963	O15-Bi24-C31
O4-Bi1-O11	89.5	1,934	2,16	87.566	O15-Bi24-C32

ANHANG

O4-Bi1-O3	170.9	-5,555	-3,25	176.455	O15-Bi24-O33
C11-Bi1-C18	98.9	4,711	4,76	94.189	C32-Bi-C31
Mo2-O4-Bi1	129.2	-13,143	-10,17	142.343	Mo5-O15-Bi24
Mo1-O3-Bi1	123.6	-18,642	-15,08	142.242	Mo38-O33-Bi24
C11-Bi1-O3	88.2	-1,812	-2,05	90.012	C32-Bi24-O33
C18-Bi1-O3	87.9	0,269	0,31	87.631	C31-Bi24-O33
O5-Mo2-O6	107.7	1,468	1,36	106.232	O14-Mo5-O13
O5-Mo2-O4	104.8	-1,169	-1,12	105.969	O14-Mo5-O15
O6-Mo2-O4	105.6	-0,19	-0,18	105.790	O13-Mo5-O15
O1-Mo1-O2	104.8	-1,379	-1,32	106.179	O52-Mo38-O53
O1-Mo1-O3	108.0	2,248	2,08	105.752	O52-Mo38-O33
O2-Mo1-O3	104.0	-1,909	-1,84	105.909	O53-Mo38-O33

Vergleich der Bindungslängen und Winkel von 28 mit der berechneten Struktur.



30		Δ (gem.-ber.)	Δ in Prozent		Berechnete Struktur
Bi2-O9	2.383	0.069	2.90	2.314	Bi24-O33
Bi2-O10	2.358	0.045	1.91	2.313	Bi24-O15
Bi2-C68	2.26	-0.013	-0.58	2.273	Bi24-C31
Bi2-C61	2.27	-0.003	-0.13	2.273	Bi24-C32
Mo4-O10	1.790	-0.055	-3.07	1.845	Mo5-O15
Mo4-O12	1.728	-0.055	-3.18	1.783	Mo5-O14
Mo4-O11	1.754	-0.024	-1.37	1.778	Mo5-O13
Mo3-O9	1.783	-0.062	-3.48	1.845	Mo38-O33
Mo3-O7	1.724	-0.054	-3.13	1.778	Mo38-O52
Mo3-O8	1.751	-0.032	-1.83	1.783	Mo38-O53
O10-Bi2-C68	87.7	-2.263	-2.58	89.963	O15-Bi24-C31
O10-Bi2-C61	86.7	-0.866	-1.00	87.566	O15-Bi24-C32
O10-Bi2-O9	170.8	-5.655	-3.31	176.455	O15-Bi24-O33
C61-Bi2-C68	97.9	3.711	3.79	94.189	C32-Bi-C31
Mo4-O10-Bi2	124.2	-18.143	-14.61	142.343	Mo5-O15-Bi24
Mo3-O9-Bi2	119.5	-22.742	-19.03	142.242	Mo38-O33-Bi24
C61-Bi2-O9	87.2	-2.812	-3.22	90.012	C32-Bi24-O33
C68-Bi2-O9	86.3	-1.331	-1.54	87.631	C31-Bi24-O33
O12-Mo4-O11	107.5	1.268	1.18	106.232	O14-Mo5-O13
O12-Mo4-O10	105.5	-0.469	-0.44	105.969	O14-Mo5-O15

O11-Mo4-O10	104.7	-1.09	-1.04	105.790	O13-Mo5-O15
O7-Mo3-O8	103.9	-2.279	-2.19	106.179	O52-Mo38-O53
O7-Mo3-O9	105.7	-0.052	-0.05	105.752	O52-Mo38-O33
O8-Mo3-O9	106.9	0.991	0.93	105.909	O53-Mo38-O33

9.5. Anhang E

Strukturdaten der berechneten Moleküle (DFT)

Die kartesischen Koordinaten (in [Å]), die Energien (in atomaren Einheiten [a.u.]), das Funktional und der verwendete Basissatz für jede, in der vorliegenden Arbeit berechnete Molekülstruktur sind nachfolgend zusammengefasst. Die Freie Reaktionsenthalpie G ist, sofern sie für 293,15 K und 10^{-6} atm bestimmt wurde, in atomaren Einheiten angegeben.

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,5667564
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G : -1953,547072

	x	y	z
Mn	0,1249488151	0,0674328490	-0,0224259566
Cl	0,3520533325	-0,3464172230	2,0505780382
O	1,4736494806	-0,2060505669	-0,7399876080
O	-0,4634728512	1,4911530313	-0,2064950591
O	-0,9748107762	-1,0673770231	-0,4055228747
C	-1,3781471251	-2,5495329272	1,7213604853
C	-2,1134360875	-2,2423583467	0,6337038982
C	-3,1757047240	-2,3087207693	-0,1294800879
H	-0,4754916076	-3,1439654145	1,6375963123
H	-1,6749537356	-2,2306521895	2,7136014533
H	-3,2950564724	-1,6554449558	-0,9852874801
H	-3,9388326519	-3,0565413939	0,0619591603

${}^1_t\text{TS}^8$

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,56012553
Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G: -1953,542388

	x	y	z
Mn	-0,0044785851	-0,0332366005	-0,2289520680
Cl	-0,2347195643	-0,2776916303	1,9234460212
O	1,2597737759	0,8011057786	-0,5403439759
O	-1,3665994940	0,2515961463	-0,9085032352
O	0,4155929943	-1,8158838939	-0,4458925274
C	0,2561184969	-3,1567240674	1,0424692590
C	-0,4168683880	-2,8749145409	-0,1885623600
C	-1,4679662440	-3,3204701920	-0,8604752962
H	1,3032608645	-3,4308063911	1,0058301060
H	-0,1979713913	-2,9976651194	2,0122976685
H	-1,7947623554	-2,8289799035	-1,7683098020
H	-2,0238994836	-4,1761558829	-0,5000773161

${}^3_z\text{TS}^{21}$

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,554432
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G: -1953,538671

	x	y	z
Cl	0,0255458680	-0,0104216158	-0,0036191444
Mn	-0,0019987867	0,0008459516	2,1469302899
O	1,4580320965	0,0001476377	2,6867123824
O	-0,9667701972	-1,1024933582	2,6506979387
O	-0,7071318640	1,5071665061	2,5147730636
C	0,6308050412	3,2777221420	2,1190880245
C	0,5260026350	3,6342905863	0,8797811805
C	0,8109717851	3,0148373446	3,4167080519
H	1,0716071626	4,4961471580	0,5047892817
H	-0,0914072985	3,0754868675	0,1840778592
H	1,5900695236	2,3346607202	3,7427859115
H	0,1668150316	3,4589440422	4,1678281700

 ${}^3_t\text{TS}^{19}$

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,5544377
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G: -1953,538626

	x	y	z
Cl	-0,313693	-2,081035	1,697727
Mn	-0,313693	0,069960	1,697727
O	1,153293	0,590638	1,697727
O	-1,269679	0,581380	2,805233
O	-1,014444	0,454735	0,193673
C	0,320430	0,035427	-1,586928
C	0,220828	-1,204596	-1,941426

ANHANG

C	0,486580	1,331710	-1,310431
H	0,763667	-1,579102	-2,805233
H	-0,391189	-1,902040	-1,378273
H	1,269679	1,660021	-0,635883
H	-0,163553	2,081035	-1,748523

³21

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 E_{elektr.}: -1953,6255829
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C₁ G: -1953,606911

	x	y	z
Cl	1,7387594869	0,0482624187	1,1137211890
Mn	-0,3773318575	-0,0113066575	0,8309355276
O	-0,9251227610	1,4389450659	0,8899814029
O	-0,9925358613	-1,0565219921	1,7880989689
O	-0,5070436384	-0,6182885785	-0,7986966533
C	-0,1525287873	-0,1062156755	-2,0128369529
C	-0,2269906460	-1,0191015588	-3,0651764499
C	0,2214928213	1,2233938175	-2,1474728659
H	0,0133801183	-0,7088852721	-4,0731199970
H	-0,5294999290	-2,0412194177	-2,8855386203
H	0,2739857723	1,8959995579	-1,3035769309
H	0,4622969568	1,6147749895	-3,1265649924

¹20

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 E_{elektr.}: -1953,6122574
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C₁ G: -1953,590456

	x	y	z
Mn	0,4171663796	0,8552586227	-0,1767136732

ANHANG

Cl	0,0444086772	0,4111679303	1,9438279932
O	1,8903156539	1,2704217739	-0,3986323580
O	-0,7961382221	1,5702620843	-0,8310750179
O	0,2575573261	-1,0344662336	-0,7100208173
C	0,1187157288	-2,3123537561	0,0994952270
C	-0,9340386631	-1,7800487282	-0,7113837078
H	0,7821346222	-3,0780248205	-0,2860712331
H	0,1067207910	-2,1355632576	1,1688564866
C	-2,1240330013	-1,6466115059	-1,2378783659
H	-2,3710898802	-0,7712250317	-1,8257173021
H	-2,8796149871	-2,4021643269	-1,0678753804

³19

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 E_{elektr.}: -1953,5821172
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C₁ G: -1953,581735

	x	y	z
C	-0,9549379944	-1,7778919143	-0,0138820459
C	-1,6042041351	-1,9799319846	1,2808549836
C	-2,2327503228	-1,4473967244	2,2857902620
O	-1,0089304862	-0,3802289492	-0,3684261756
Mn	0,3017693426	0,7418389305	-0,1398749408
O	0,8220619270	0,5737290444	1,3144917370
Cl	1,7966331422	0,0457867208	-1,5028008749
O	-0,1763791547	2,1532101979	-0,5618730756
H	-1,4864538100	-2,3127884582	-0,8075671739
H	0,0775494450	-2,1405852191	0,0014485726
H	-2,4331116988	-0,3741748628	2,3333360103
H	-2,5876444935	-2,0391575813	3,1271518994

³_zTS⁷

ANHANG

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,6250709
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G: -1953,604959

	x	y	z
C	0,2558493244	0,5046654296	0,3378226985
C	-0,1554685390	-0,0538888795	2,2622421179
C	0,8297933797	-0,3312837918	1,3124854938
O	2,0394454593	-0,6632213405	1,4588505546
Mn	3,2101559994	-0,5952761208	-0,0603489838
O	4,2064924561	0,5954357727	0,0488004883
Cl	4,0678476535	-2,5797961163	-0,1100069326
O	2,0556828137	-0,3935112315	-1,1640559432
H	0,8253673468	1,3473477795	-0,0327970692
H	-0,7517942872	0,3694780778	-0,0269299486
H	-1,2038706163	-0,2018733514	2,0519421715
H	0,1242763982	0,2749892870	3,2586074698

$^3_z\text{TS}^8$

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 $E_{\text{elektr.}}$: -1953,5970042
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C_1 G: -1953,581735

	x	y	z
Mn	0,6710197298	0,3124105897	0,2490233317
O	1,3120967007	-0,8539416901	1,0570597055
O	1,3536144363	0,7907172843	-1,0658737321
O	-1,0223696638	-0,3834492073	-0,3195051341
Cl	0,0718353167	1,9536287752	1,5099784554
C	-2,6237407180	-1,2857302849	-1,0178016603
C	-1,1875651221	-1,4514456397	-1,1377650177
C	-0,3358753229	-2,2591841665	-1,7509585711

ANHANG

¹_zTS⁸

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 E_{elektr.}: -1953,5926935
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C₁ G: -1953,571672

	x	y	z
Mn	-0,0044785851	-0,0332366005	-0,2289520680
Cl	-0,2347195643	-0,2776916303	1,9234460212
O	1,2597737759	0,8011057786	-0,5403439759
O	-1,3665994940	0,2515961463	-0,9085032352
O	0,4155929943	-1,8158838939	-0,4458925274
C	0,2561184969	-3,1567240674	1,0424692590
C	-0,4168683880	-2,8749145409	-0,1885623600
C	-1,4679662440	-3,3204701920	-0,8604752962
H	1,3032608645	-3,4308063911	1,0058301060
H	-0,1979713913	-2,9976651194	2,0122976685
H	-1,7947623554	-2,8289799035	-1,7683098020
H	-2,0238994836	-4,1761558829	-0,5000773161

³_tTS¹⁰

Funktional: B3LYP Multiplizität: 3 E_{elektr.}: -1953,580911
 Basissatz: 6-311G(D) Symmetrie: C₁ G: -1953,564850

	x	y	z
Mn	-0.3055583463	-0.6547814425	0.0000463115
Cl	-0.8354547091	-1.3758318670	1.9755333466
O	1.2646709289	-0.2887436020	-0.0847129074
O	-0.8761260893	-1.4862494101	-1.1810628043
O	-0.8595896100	1.1697624899	-0.0226291174

C	0.0581892771	2.0748111709	-0.1831634895
C	1.1766781794	1.8854420397	-0.9898171463
C	2.1535112903	1.9066372636	-1.8462379443
H	3.0228445443	1.2903944050	-1.6415655998
H	2.1295019595	2.4902960840	-2.7591824311
H	0.0283948045	2.7185085073	-1.2974940175
H	0.0990330858	2.8999801373	0.5355674821

26

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 E_{elektr} : -1495,9651143
 Basissatz: LANL2DZ: H,C Symmetrie: C_1
 Stuttgart ECP: Mo,Bi

	x	y	z
C	1,5762524030	-2,9015329390	0,4120766652
C	0,5966486530	-3,7711618337	1,0222034434
C	-0,3291636161	-2,9395419560	1,7552442860
C	0,0724102940	-1,5445298799	1,6242376432
C	1,2810585033	-1,5209521427	0,7740720163
C	0,6054802861	-5,2778199181	0,9940134983
C	-2,3652340187	-1,9039902238	-1,9547257444
C	-1,1831471767	-1,9254754704	-2,7760662216
C	-0,5300787405	-3,2003078685	-2,6317769272
C	-1,3292311845	-3,9664794987	-1,6893448099
C	-2,4717981399	-3,1706892740	-1,2778742954
C	0,6451651910	-3,6977018867	-3,433 095561
C	1,9814936299	1,7638157981	1,8946871413
C	0,7919901602	1,7175540551	2,7113660097
C	0,1911259042	3,0208121579	2,7072086948
C	1,0234940245	3,8652454833	1,8747248309
C	2,1495472450	3,0943541501	1,3805867570
C	3,3566398396	3,6211397932	0,6504458628
C	-1,8610829480	3,4043175275	-0,2135915281
C	-0,7013039882	4,1848967332	-0,5875475824

C	0,0590979902	3,4726634799	-1,5957166171
C	-0,6404384335	2,2361767817	-1,8257003821
C	-1,8177275852	2,1955034657	-0,9900522987
C	1,2198657654	4,0036813378	-2,3949284996
Mo	-0,4890091039	-2,2291506634	-0,4795538254
Mo	0,0924656832	2,2932036001	0,4740886003
Bi	-1,5137765867	-0,0724592176	1,2361585374
Bi	1,4207596983	-0,0132120860	-0,8193179075
H	2,4123405018	-3,2332791071	-0,1900959017
H	-1,1706012794	-3,3046946515	2,3298918263
H	-0,4071547072	-5,6904020561	1,0814450651
H	1,1943157039	-5,6671736015	1,8372395060
H	1,0573335790	-5,6631577784	0,0717840122
H	-3,0737692662	-1,0911162799	-1,8886112802
H	-0,8533837254	-1,1314468974	-3,4314017847
H	-1,1420044122	-4,9943253411	-1,4076294801
H	-3,2861309954	-3,4911852497	-0,6446263614
H	1,2010219675	-4,4726625956	-2,8918459180
H	1,3428214461	-2,8833402628	-3,6628409149
H	0,3119325147	-4,1343153072	-4,3869503321
H	2,6768596752	0,9477992615	1,7696677435
H	0,4694677381	0,8626801016	3,2840020647
H	-0,6766299716	3,3274565575	3,2726956432
H	0,8866267136	4,9266234212	1,7227239777
H	3,1172885044	4,5112878002	0,0571357127
H	3,7780572670	2,8662662539	-0,0237985158
H	4,1438409464	3,9055955675	1,3645019232
H	-2,6502222816	3,7057017613	0,4596135077
H	-0,4748714997	5,1798186444	-0,2310181503
H	-0,3877358933	1,5073786398	-2,5835624922
H	-2,5849570309	1,4350569542	-1,0265784178
H	1,9092213887	3,2026372049	-2,6870039515
H	1,7910069115	4,7491594986	-1,8301887064
H	0,8641672591	4,4902646720	-3,3154598922

27

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 E_{elektr} : -1437,5211836
 Basissatz: LANL2DZ Symmetrie: C_1
 Ladung: -2

	x	y	z
C	1,9210397798	0,0023628979	1,0901321033
C	1,9210977872	0,0023571037	2,5012800750
C	3,1322559468	0,0024084588	0,3658942529
Bi	0,0012511976	0,0011039907	0,0006347380
H	0,9931826263	0,0019527127	3,0633044527
C	3,1519222627	0,0020849485	3,1898870023
C	4,3549840619	0,0020493011	1,0687128041
H	3,1379268047	0,0027943215	-0,7189347179
C	-0,9643731569	1,9108045918	-0,5390038608
C	-0,9550097502	-1,9094510588	-0,5501929022
O	1,0429586028	0,0113550803	-1,8309595928
O	-1,0382860348	-0,0045853796	1,8334351745
H	3,1446454373	0,0017432962	4,2778637887
C	4,3675916855	0,0018643155	2,4776182508
H	5,2850464076	0,0019801688	0,5040868409
C	-0,6611293272	2,5196181271	-1,7754569315
C	-1,8778825987	2,5059320935	0,3570247394
C	-0,6568446774	-2,5036531391	-1,7949275550
C	-1,8568562464	-2,5202017686	0,3470305320
Mo	1,9729050774	0,0166436149	-3,4829907489
Mo	-1,9729546054	-0,0192989875	3,4827279357
H	5,3154674559	0,0019202381	3,0152278297
H	0,0405376297	2,0661670018	-2,4675985555
C	-1,2843755034	3,7387275716	-2,1136788780
C	-2,4930271910	3,7250458064	0,0045224181
H	-2,1126536921	2,0422618529	1,3093430064

ANHANG

H	0,0363124433	-2,0385661610	-2,4879902870
C	-1,2729385579	-3,7244959813	-2,1400810447
H	-2,0901096776	-2,0670925518	1,3048560610
C	-2,4646105580	-3,7411494335	-0,0122940644
O	3,7191545434	0,0031188043	-3,1517340263
O	1,5069295903	-1,4327591762	-4,4005658014
O	1,5256293267	1,4852077337	-4,3789912667
O	-2,9984134068	1,4302659947	3,5646774678
O	-2,9723101189	-1,4875700933	3,5553592331
O	-0,7873583146	-0,0127423240	4,8069792565
H	-1,0466137317	4,2026493255	-3,0686657498
C	-2,1988050571	4,3419822662	-1,2275857518
H	-3,1963649722	4,1786290782	0,6997954413
H	-1,0388979690	-4,1772156876	-3,1013392207
C	-2,1751046037	-4,3439119066	-1,2525273377
H	-3,1590334580	-4,2067358923	0,6839435617
H	-2,6772013901	5,2839881577	-1,4944864950
H	-2,6480524247	-5,2871517234	-1,5247777255

28

Funktional: B3LYP Multiplizität: 1 Eelektr: -1914,1313106
 Basissatz: LANL2DZ Symmetrie: C1
 Ladung: -1

	x	y	z
C	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000
C	-1,2481658989	0,5748208567	0,2992032284
C	-1,4508240915	1,9497316728	0,0657654634
C	-0,4333032717	2,7713484205	-0,4726907891
C	0,8360090365	2,1904944888	-0,7599964642
C	1,0283943894	0,8083757615	-0,5185101211
Bi	-0,7812754052	4,9885142596	-0,7420398661
O	-0,3997308560	4,7632206338	-3,0030843500

Mo	0,5783079596	5,3402460394	-4,4427969656
O	2,0042362804	4,2973291075	-4,5051686823
C	1,9953747575	3,0012415072	-1,3176817273
O	-1,2544556057	5,0984872267	1,5104351359
Mo	-1,0386359742	6,0516887302	3,0619611998
O	-2,3969073998	7,1812259794	3,1256567496
C	-0,3013272088	3,9036114565	4,2472903368
C	-1,7422153922	3,9754460263	4,3846492619
C	-2,0584822304	5,1183379614	5,1923753803
C	-0,8163925207	5,7811000317	5,5227413344
C	0,2707143741	5,0041473082	4,9692289776
C	0,4319757342	2,8223134644	3,4988494091
C	-2,7052867406	2,9886881135	3,7799975873
C	1,7286953555	5,3495074832	5,1036711404
C	-3,4231888247	5,6056979180	5,5958977016
C	-0,6739156631	7,0098923665	6,3852202820
O	0,4139130660	7,0270744490	2,8405576611
C	-2,9909580501	4,8180450276	-1,1864058616
C	-3,8850833102	5,8802524940	-0,8649239882
C	-5,2513761257	5,7569501290	-1,2164685835
C	-5,7430601442	4,6157063219	-1,8765851487
C	-4,8591041489	3,5736392139	-2,2091003975
C	-3,4966422882	3,6860187959	-1,8669399096
C	-3,4259159171	7,1452406163	-0,1568032523
C	-0,6200868825	6,5390574954	-6,3337505019
C	-1,5963240635	5,6585257475	-5,7581584913
C	-1,1678691683	4,2946131542	-5,9956060922
C	0,0706872359	4,3339421857	-6,7188880729
C	0,4336316456	5,7226049696	-6,8949389300
C	-0,6301332605	8,0433547805	-6,3274561717
C	-2,8725068516	6,0426115081	-5,0574888147
C	-1,9312195685	3,0736502610	-5,5558559914
C	0,9013021960	3,1665708399	-7,1772514754
C	1,6479896287	6,2311809792	-7,6303159024

O	1,1560153229	6,9541195759	-4,0280374665
H	0,0241122249	2,6875851925	2,4904792923
H	0,3469590477	1,8557063831	4,0185863605
H	1,4980956047	3,0518837821	3,3949284395
H	-2,5930021957	1,9936604582	4,2368570358
H	-2,5255646148	2,8802782017	2,7035375858
H	-3,7456111678	3,3050364531	3,9131666846
H	1,9735252535	6,2242345214	4,4817516489
H	2,3686668432	4,5203107403	4,7822771845
H	1,9849202604	5,5879564231	6,1450858978
H	-3,4581772895	5,8419048988	6,6683297858
H	-4,1951996066	4,8551183477	5,3924044764
H	-3,6830386468	6,5166382038	5,0350542342
H	0,2149415088	7,5886820764	6,1089314210
H	-0,5818521394	6,7408486964	7,4496996255
H	-1,5420614709	7,6710394985	6,2815700058
H	-2,8229622699	2,8761513984	-2,1356767921
H	-2,4183257908	2,3826564632	0,3075270683
H	-5,9326626688	6,5699401280	-0,9679701853
H	-2,5197582966	7,5646400656	-0,6166612111
H	-3,1961628546	6,9643728938	0,9001345385
H	-4,2011259206	7,9205661091	-0,1973592312
H	-5,2183587186	2,6877734927	-2,7301718378
H	-2,0525981401	-0,0317848244	0,7118237378
H	1,9993296265	0,3669847785	-0,7405881914
H	2,1449679573	3,9368576993	-0,7602846391
H	1,8383115502	3,2740833433	-2,3681698602
H	2,9330521791	2,4343976803	-1,2612648590
H	-6,7990668414	4,5469304363	-2,1332849958
H	0,1754237883	-1,0605065960	0,1741411925
H	0,1152098009	8,4278613818	-5,6143719433
H	-1,6094258278	8,4367745528	-6,0331271425
H	-0,3912558518	8,4452844585	-7,3216734940
H	-3,7508569061	5,7882547758	-5,6702950246

H	-2,9129864921	7,1170121881	-4,8473612542
H	-2,9774086573	5,5159169041	-4,1020670705
H	-2,8879005779	2,9888176053	-6,0934429072
H	-2,1577562468	3,1223377436	-4,4839100354
H	-1,3621374522	2,1546732360	-5,7339468350
H	0,3476568296	2,2239814864	-7,1011979271
H	1,8061691485	3,0766342711	-6,5567322005
H	1,2139618016	3,2894603000	-8,2233148977
H	1,9741931683	7,2006619033	-7,2364769959
H	1,4387781525	6,3584246146	-8,7045683312
H	2,4906719425	5,5368229152	-7,5339909893

10. Literaturverzeichnis

- [1] Bolm, Carsten (1991): Catalytic, enantioselective epoxidation of simple olefins, *Angew. Chem.* 103 [4], Seite 414-415; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 403-404.
- [2] Holm, R. H. (1987): Metal-centered oxygen atom transfer reactions, *Chem. Rev.* 87 [6], Seite 1401-1449.
- [3] Alyea, E. C.; Basi, J. S.; Bradley, D. C. und Chisholm, M. H. (1971), *J. Chem. Soc. A*, Seite 772.
- [4] Sundermeyer, Joerg (1993): Metal-mediated oxyfunctionalization of organic substrates via organometallic intermediates: new developments and perspectives, *Angew. Chem.* 105 [8], Seite 1195-1197; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1144-1146.
- [5] Cainelli, G. und Cardillo, G. (1984): *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin.
- [6] Wiberg, Kenneth B. (1965): Oxidation by chromic acid and chromyl compounds, *Oxid. Org. Chem.*, Seite 69-184.
- [7] Westheimer, F. H. (1949): The mechanisms of chromic acid oxidations, *Chem. Rev.* 45, Seite 419-51.
- [8] Brownell, Robert; Leo, Albert; Chang, Y. W. und Westheimer, F. H. (1960): The chromic acid oxidation of diisopropyl ether, *J. Am. Chem. Soc.* 82, Seite 406 - 410.
- [9] Freeman, Fillmore (1986), Mijs, W.J. und de Jonge, C.R.H.I., *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, New York.
- [10] Sharpless, K. Barry und Akashi, Kageyasu (1975): Oxidation of alcohols to aldehydes by reagents derived from chromyl chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 97 [20], Seite 5927-5928.
- [11] Sharpless, Karl B. und Flood, Thomas C. (1971): Oxotransition metal oxidants as mimics for the action of mixed-function oxygenases. "NIH shift" with chromyl reagents, *J. Am. Chem. Soc.* 93 [9], Seite 2316-2318.
- [12] Hjelmeland, Leonard M. und Loew, Gilda H. (1977): The electronic structure of chromyl chloride: a functional model for cytochrome P-450, *J. Am. Chem. Soc.* 99 [10], Seite 3514-3515.
- [13] Carey, Francis A. und Sundberg, Richard J. (1995): *Organische Chemie*, Schäfer, Hans J.; Hoppe, Dieter und Erker, Gerhard, VCH, Weinheim.

- [14] Lee, G. L. und Chen, T. (1991), J. Org. Chem. 56, Seite 5341-5345.
- [15] Lee, G. L. und Chen, T. (1993), J. Am. Chem. Soc. 115, Seite 11231-11236.
- [16] Waters, William A. (1958): Mechanisms of oxidation by compounds of chromium and manganese, Quart. Rev. (London) 12, Seite 277-300.
- [17] Henbest, H. B.; Jackson, W. R. und Robb, B. C. G. (1966): Electronic effects in the reactions of olefins with permanganate ion and with osmium tetroxide, J. Chem. Soc., B, Phys. Org. [9], Seite 803-807.
- [18] Singh, H. K. (1995), Ortiz de Montellano, Paul R., Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry, 2. Auflage, Plenum, New York.
- [19] Glemser, O. und Schröder, H. (1953), Z. Anorg. Allg. Chem. 271, Seite 293-304.
- [20] Döbler, Christian; Mehlretter, Gerald M.; Sundermeier, Uta und Beller, Matthias (2000): Osmium-catalyzed dihydroxylation of olefins using dioxygen or air as the terminal oxidant, J. Am. Chem. Soc. 122 [42], Seite 10289-10297.
- [21] Whittle, E.; Dows, D. A. und Pimentel, G. C. (1954), J. Chem. Phys. 22, Seite 73-81.
- [22] Norman, I. und Porter, G. (1954), Nature 174, Seite 508-509.
- [23] Hofmann, K. A. (1912), Chem. Ber. 45, Seite 3329-3336.
- [24] Hofmann, K. A.; Ehrhart, O. und Schneider, O. (1913), Chem. Ber. 46, Seite 1657-1668.
- [25] Milas, N. A. und Sussman, S. (1937), J. Am. Chem. Soc. 59, Seite 2345-2347.
- [26] Milas, N. A. und Sussman, S. (1936), J. Am. Chem. Soc. 58, Seite 1302-1304.
- [27] Sharpless, K. Barry und Akashi, Kageyasu (1976), J. Am. Chem. Soc. 98, Seite 1986-1987.
- [28] Akashi, Kageyasu; Palermo, R. E. und Sharpless, K. Barry (1978), J. Org. Chem. 43, Seite 2063-2066.
- [29] Johnson, R. A. und Sharpless, K. Barry (1993), Ojima, I., Catalytic Asymmetric Synthesis, VCH, New York.
- [30] Sharpless, K. B. (2002): Searching for new reactivity (nobel lecture), Angew. Chem. Int. Ed. 41, Seite 2024-2032.
- [31] Böseken, J. (1922), Rec. Trav. Chi. Pays-Bas 41, Seite 199-207.
- [32] Criegee, R.; Marchand, B. und Wannowius, H. (1942), Liebigs Ann. Chem. 550, Seite 99-133.
- [33] Criegee, R. (1936), Liebigs Ann. Chem. 522, Seite 75-96.

- [34] Deubel, D. V. und Frenking, G. (2003), *Acc. Chem. Rev.* 36, Seite 645-651.
- [35] Cartwright, B. A.; Griffith, W. P.; Schroeder, M. und Skapski, A. C. (1978), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 853-854.
- [36] Sharpless, K. Barry; Teranishi, Alan Y. und Backvall, Jan E. (1977): Chromyl chloride oxidations of olefins. Possible role of organometallic intermediates in the oxidations of olefins by oxo transition metal species, *J. Am. Chem. Soc.* 99 [9], Seite 3120-3128.
- [37] Pidun, Ulrich; Boehme, Christian und Frenking, Gernot (1996): Theoretical studies of organometallic compounds. 24. Theory rules out a [2 + 2] addition of osmium tetroxide to olefins as initial step of the dihydroxylation reaction, *Angew. Chem.* 108, Seite 3008-3011; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2817-2820.
- [38] Dapprich, Stefan; Ujaque, Gregori; Maseras, Feliu; Lledos, Agusti; Musaev, Djameladdin G. und Morokuma, Keiji (1996): Theory Does Not Support an Osmaoxetane Intermediate in the Osmium-Catalyzed Dihydroxylation of Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 118 [46], Seite 11660-11661.
- [39] Torrent, Maricel; Deng, Liqun; Duran, Miquel; Sola, Miquel und Ziegler, Tom (1997): Density Functional Study of the [2+2]- and [2+3]-Cycloaddition Mechanisms for the Osmium-Catalyzed Dihydroxylation of Olefins, *Organometallics* 16 [1], Seite 13-19.
- [40] DelMonte, Albert J.; Haller, Jan; Houk, K. N.; Sharpless, K. Barry; Singleton, Daniel A.; Strassner, Thomas und Thomas, Allen A. (1997): Experimental and Theoretical Kinetic Isotope Effects for Asymmetric Dihydroxylation. Evidence Supporting a Rate-Limiting ${}^{\text{''}}(3 + 2)\text{''}$ Cycloaddition, *J. Am. Chem. Soc.* 119 [41], Seite 9907-9908.
- [41] Tanatar, S. (1879), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, Seite 2293-2298.
- [42] Kekule, A. und Anschütz, R. (1880), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13, Seite 2150-2152.
- [43] Kekule, A. und Anschütz, R. (1881), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 14, Seite 713-717.
- [44] Wagner, G. (1888), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, Seite 1230-1240.
- [45] Lapworth, A. und Mottram, E. N. (1925), *J. Chem. Soc.* 127, Seite 1628-1633.
- [46] Green, T. G. und Hilditch, T. P. (1937), *J. Chem. Soc.*, Seite 764-767.
- [47] Wagner, G. (1888), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, Seite 3347-3355.
- [48] Wagner, G. (1890), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, Seite 2307-2319.
- [49] Fatiadi, A. J. (1987), *Synthesis* 85-127.
- [50] Singh, N. und Lee, D. G. (2001): Permanganate: A green and Versatile

- Industrial Oxidant, Org. Proc. Res. Dev. 5, Seite 599-603.
- [51] Smith, M. B. (1994): Organic Synthesis, McGraw-Hill, New York.
- [52] Pappo, R.; D. S. Allen Jr.; Lemieux, R. U. und Johnson, W. S. (1956), J. Org. Chem. 21, Seite 478-479.
- [53] Simandi, Laszlo I. und Jaky, Miklos (1973): Mechanism of the permanganate oxidation of unsaturated compounds. IV. Kinetic investigation of the oxidation of maleic and fumaric acids, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 [14], Seite 1856-1860.
- [54] Jaky, Miklos; Simandi, Laszlo I.; Maros, Laszlo und Molnar-Perl, Ibolya (1973): Mechanism of permanganate oxidation of unsaturated compounds. III. Intermediates in oxidation of maleic and fumaric acids, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 [11], Seite 1565-1569.
- [55] Becker, H. G. O.; Berger, W. und Domschke, G. (2001): Organikum, Wiley-VCH.
- [56] A. Streitwieser Jr. und Heathcock, C. H. (1980): Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim.
- [57] Fataidi, A. J. (1987), Synthesis 85.
- [58] Wolfe, S.; Ingold, C. F. und Lemieux, R. U. (1981), J. Am. Chem. Soc. 103, Seite 938-939.
- [59] Freeman, F.; Fuselier, C. O. und Karchefski, E. M. (1975), Tetrahedron Letters 25, Seite 2133-2136.
- [60] Coleman, J. E.; Ricciuti, C. und Swern, D. (1956), J. Am. Chem. Soc. 78, Seite 5342-5345.
- [61] Lee, Donald G. und Brownridge, James R. (1974): Oxidation of hydrocarbons. IV. Kinetics and mechanism of the oxidative cleavage of cinnamic acid by acidic permanganate, J. Am. Chem. Soc. 96 [17], Seite 5517-5523.
- [62] Lemieux, R. U. und Rudloff, E. von (1955), Can. J. Chem. 33, Seite 1701-1709.
- [63] Wagner, G. (1895), J. Russ. Phys. Chem. Soc. 27, Seite 219.
- [64] Baldwin, J. E.; Crossley, M. J. und Lethonen, E.-M. (1979), J. Chem. Soc. Chem. Comm., Seite 918-920.
- [65] Brown, R. C. D.; Bataille, C. J.; Hughes, R. M.; Kenney, A. und Luker, T. M. (2002), J. Org. Chem. 67, Seite 8079-8085.
- [66] Boeseken, J. (1921): The significance of the formation of boro-complexes (and of acetone compounds) for the study of the constitution and the configuration of multivalent alcohols and of hydroxy acids. Contribution to the knowledge of chemistry in space, Recl. Tra. Chim. Pays-Bas 40, Seite

- 553-567.
- [67] Wiberg, Kenneth B. und Saegebarth, Klaus A. (1957): The mechanism of permanganate oxidation. IV. Hydroxylation of olefins and related reactions, J. Am. Chem. Soc. 79, Seite 2822-2824.
- [68] Wolfe, S. und Ingold, C. F. (1981), J. Am. Chem. Soc. 103, Seite 940-941.
- [69] Lee, Donald G. und Brownridge, James R. (1973): Oxidation of cinnamic acid by permanganate ion. Spectrophotometric detection of an intermediate, J. Am. Chem. Soc. 95 [9], Seite 3033-3034.
- [70] Wiberg, Kenneth B.; Deutsch, Carol J. und Rocek, Jan (1973): Permanganate oxidation of crotonic acid. Spectrometric detection of an intermediate, J. Am. Chem. Soc. 95 [9], Seite 3034-3035.
- [71] Houk, K. N. und Strassner, Thomas (1999): Establishing the (3 + 2) mechanism for the permanganate oxidation of alkenes by theory and kinetic isotope effects, J. Org. Chem. 64 [3], Seite 800-802.
- [72] Strassner, Th und Busold, M. (2001): A Density Functional Theory Study on the Mechanism of the Permanganate Oxidation of Substituted Alkenes, J. Org. Chem. 66 [3], Seite 672-676.
- [73] Strassner, Thomas und Busold, Markus (2004): Density Functional Theory Study on the Initial Step of the Permanganate Oxidation of Substituted Alkynes, J. Phys. Chem. A 108 [20], Seite 4455-4458.
- [74] Wiberg, Kenneth B. und Freeman, Fillmore (2000): Kinetics of the Base-Catalyzed Permanganate Oxidation of Benzaldehyde, J. Org. Chem. 65 [2], Seite 573-576.
- [75] Wiberg, Kenneth B.; Wang, Yi-Gui; Sklenak, Stepan; Deutsch, Carol und Trucks, Gary (2006): Permanganate Oxidation of Alkenes. Substituent and Solvent Effects. Difficulties with MP2 Calculations, J. Am. Chem. Soc. 128 [35], Seite 11537-11544.
- [76] Jaky, M. und Simon-Trompler, E. (2005), Ox. Comm. 28, Seite 602-605.
- [77] Pode, J. S. F. und Walters, W. A. (1956), J. Chem. Soc., Seite 717-725.
- [78] Carrington, A. und Symons, M. C. R. (1956), J. Chem. Soc., Seite 3373-3380.
- [79] Wistuba, Tobias und Limberg, Christian (2001): The reaction of permanganyl chloride with olefins: intermediates and mechanism as derived from matrix-isolation studies and density functional theory calculations, Chem. Eur. J. 7 [21], Seite 4674-4685.
- [80] Limberg, Christian; Köppe, Ralf und Schnöckel, Hansgeorg (1998): Matrix isolation and characterization of a reactive intermediate in olefin oxidation with chromyl chloride, Angew. Chem. 110 [4], Seite 512-515; *Angew.*

- Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 496-499.
- [81] Limberg, C.; Köppe, R. und Wistuba, T. (1999): Reactive intermediates in olefin oxidations with chromyl chloride, Book of Abstracts, 217th ACS National Meeting, Anaheim, Calif., March 21-25, Seite INOR-030.
- [82] Wistuba, Tobias und Limberg, Christian (1999): Oxygen transfer from chromyl chloride to alkynes and allene. IR-spectroscopic identification of η^1 -ketene and cyclopropanone complexes of $O=CrCl_2$, *Eur. J. Inorg. Chem.* [8], Seite 1335-1342.
- [83] Limberg, Christian und Köppe, Ralf (1999): Reactive Intermediates in Olefin Oxidations with Chromyl Chloride. IR-Spectroscopic Proof for $O:CrCl_2$ -Epoxide Complexes, *Inorg. Chem.* 38 [9], Seite 2106-2116.
- [84] Limberg, C. (2003), *Angew. Chem.* 115, Seite 6112-6136.
- [85] van Goethem, M.W.M.; Barendregt, S.; Grievink, J.; Moulijn, J.A. und Verheijen, P.J.T. (2006): Ideal Chemical Conversion Concept for the Industrial Production of Ethene from Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Seite in press, available in the web. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie0609160>
- [86] Schmidt, L. D.; Siddall, Jon und Bearden, Mark (2000): New ways to make old chemicals, *AIChE Journal* 46 [8], Seite 1492-1495. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460802>
- [87] Buonomo, F.; Sanfilippo, D. und Trifirò, F. (1997), Ertl, G.; Knötzinger, H. und Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [88] Bahsin, M. M. (2003), *Top. Catal.* 23, Seite 145-149.
- [89] Punniyamurthy, T.; Velusamy, S. und Iqbal, J. (2005): Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen, *Chem. Rev.* 105 [6], Seite 2329-2364. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cr050523v>
- [90] Arakawa, Hironori ; Aresta, Michele; Armor, John; Barteau, Mark; Beckman, Eric; Bell, Alexis; Bercaw, John; Creutz, Carol; Dixon, D.A.; Dixon, David; Domen, K; DuBois, D; Eckert, J; Fujita, E; Gibson, D; Goddard, W; Goodman, D; Keller, J; Kubas, G; Kung, H; Lyons, J; Manzer, L; Marks, T; Morokuma, K; Nicholas, K; Periana, R; Que, L; Rostrup-Nielson, Jens; Sachtler, Wolfgang; Schmidt, L; Sen, A; Somorjai, G; Stair, Peter; Stults, B und Tumas, William (2001): Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities, *Chem. Rev.* 101 [4], Seite 953-996. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cr000018s>
- [91] Comite, A.; Sorrentino, A.; Capannelli, G.; Di Serio, M.; Tesser, R. und

- Santacesaria, E. (2003): Oxidative dehydrogenation of propane using V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts prepared by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 [1-2], Seite 151-165. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGM-47PPCSP-2/2/477de8c17c0e06dc65c90ee5a2915a63>
- [92] Rui, Zhou; Yong, Cao; Shirun, Yan; Jingfa, Deng; Yuanyan, Liao und Bifeng, Hong (2001): Oxidative Dehydrogenation of Propane over Mesoporous HMS Silica Supported Vanadia, *Catal.Lett.* V75 [1], Seite 112. URL: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016684218041>
- [93] Kung, H. H. (1994), Eley, D. D.; Pines, H. und Haag, W. O., *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York.
- [94] Mamedov, E. A. und Corberan, V. C. (1995), *Appl. Catal. A: Gen.* 127, Seite 1-2.
- [95] Bars, J. L.; Védrine, J. C.; Auroux, A.; Pommier, B. und Pajonk, G. M. (1992), *J. Phys. Chem.* 96, Seite 2217-2221.
- [96] Botella, P.; Lopez Nieto, J. M.; Dejoz, A. ; Vazquez, M. I. und Martinez-Arias, A. (2003), *Catal. Today* 78, Seite 507-512.
- [97] Osawa, T.; Ruiz, P. und Delmon, B (2000), *Catal. Today* 61, Seite 309-315.
- [98] Concepcion, P und Nieto, J. M. L. (2001), *Catal. Commun.* 2, Seite 363-367.
- [99] Ciambelli, P.; Galli, P.; Lisi, L.; Massucci, M. A.; Patrono, P.; Pirone, R.; Ruoppola, G. und Russo, G. (2000), *Appl. Catal. A: Gen.* 203, Seite 133-142.
- [100] Casaletto, M. P.; Lisi, L.; Mattogno, G.; Patrono, P.; Ruoppolo, G. und Russo, G. (2002), *Appl. Catal. A: Gen.* 226, Seite 41-48.
- [101] Resini, C.; Panizza, M.; Arrighi, L.; Sechi, S.; Busca, G.; Miglio, R. und Rossini, S. (2002), *Chem. Eng. J.* 89, Seite 75-87.
- [102] Corma, A.; Lopez Nieto, J. M.; Paredes, N.; Perez, M.; Shen, Y.; Cao, H. und Suib, S. L. (1992), *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72, Seite 213-220.
- [103] Machli, M.; Heracleous, E. und Lemonidou, A. A. (2002), *Appl. Catal. A: Gen.* 236, Seite 23-34.
- [104] M. C. Kaezer Franca; R. Aguiar da Silva San Gil und Eon, J.-G. (2003), *Catal. Today* 78, Seite 105-115.
- [105] Pak, C.; Bell, A. T. und Tilley, T. D. (2002), *J. Catal.* 206, Seite 49-59.
- [106] Zhang, Q.; Wang, Y.; Ohishi, Y.; Shishido, T. und Takehira, K. (2001), *Chem. Lett.*, Seite 194-196.
- [107] Bhattacharyya, D.; Bej, S. K. und Rao, M. S. (1992), *Appl. Catal. A: Gen.* 87, Seite 29-43.

- [108] Harding, W. D.; Kung, H. H.; Kozhevnikov, V. L. und Poeppeelmeier, K. R. (1993), J. Catal. 144, Seite 597-610.
- [109] Owen, O. S. und Kung, H. H. (1993), J. Mol. Catal. 79, Seite 265-284.
- [110] Ge, S.; Liu, C.; Zhang, S. und Li, Z. (2003), Chem. Eng. J. 94, Seite 121-126.
- [111] Iannazzo, V.; Neri, G.; Galvagno, S.; Serio, M. D.; Tesser, R. und Santacesaria, E. (2003), Appl. Catal. A: Gen. 246, Seite 49-68.
- [112] Sulikowski, B.; Olejniczak, Z.; Woch, E.; Rakoczy, J.; Valenzuela, R. X. und Corberán, V. (2002), Appl. Catal. A: Gen. 232, Seite 189-202.
- [113] Korili, S. A.; Ruiz, P. und Delmon, B. (1996), Catal. Today 32, Seite 229-235.
- [114] Wachs, Israel E. (2005): Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials, Catalysis Today 100 [1-2], Seite 79-94.
- [115] Owens, L. und Kung, H. H. (1993), J. Catal. 144, Seite 202-213.
- [116] Madeira, L. M. und Portela, M. F. (2002): Catalytic Oxidation Dehydrogenation of n-Butan, Catal. Rev. 44, Seite 247-286.
- [117] Evans, Owen R.; Bell, Alexis T. und Tilley, T. Don (2004): Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl₂O₄, Journal of Catalysis 226 [2], Seite 292-300. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WHJ-4CS4JV1-4/2/c0dd43c4a989cd442ee9850920c48776>
- [118] Guliants, Vadim V. (1999): Structure-reactivity relationships in oxidation of C₄ hydrocarbons on supported vanadia catalysts, Catal. Today 51 [2], Seite 255-268. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-3WJDPHB-6/2/79b1e694a7b4c3b6e793254f55dce736>
- [119] Boutry, P.; Courty, P.; Daumas, J. C. und Montarnal, R. (1968), Bull. Soc. Chim. Fr. 3, Seite 4050-4056.
- [120] Andersen, P. J. und Kung, H. H. (1993): New Frontiers in Catalysis, Studies in Surface, Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam.
- [121] Mars, P. und Krevelen, D. W. van (1954), Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl. 3, Seite 41-57.
- [122] Heracleous, E.; Malchi, M.; Lemonidou, A. A. und Vasalos, I. A., J. Mol. Catal. A: Chem. 232, Seite 29-39.
- [123] Grabowski, R. und Sloczynski, J. (2005): Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO_x/SiO₂ pure and with potassium additive, Chem. Eng. Proc. 44 [10], Seite 1082-1093. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFH-4G2BFXF->

- [1/2/11c68529042f0ca7892b0e85913d3e8d](http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-4F1JP65-G/2/173985bed4443b2a4c475496f11bd8f5)
- [124] Ruszel, M.; Grzybowska, B.; Gasior, M.; Samson, K.; Gressel, I. und Stoch, J. (2005): Effect of Au in V₂O₅/SiO₂ and MoO₃/SiO₂ catalysts on physicochemical and catalytic properties in oxidation of C₃ hydrocarbons and of CO, *Catalysis Today* 99 [1-2], Seite 151-159. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFG-4F1JP65-G/2/173985bed4443b2a4c475496f11bd8f5>
- [125] Eley, D. und Rideal, E. (1941): The Catalysis of the Parahydrogen Conversion by Tungsten, *Proc. R. Soc. A* 178 [975], Seite 429-451. URL: <http://www.journals.royalsoc.ac.uk/openurl.asp?genre=article&id=VL36N7336707267N>
- [126] Hinshelwood, C. (1940): *Kinetics of Chemical Change*, Oxford University Press, Oxford.
- [127] Grabowski, R.; Pietrzyk, S.; Sloczynski, J.; Genser, F.; Wcislo, K. und Grzybowska-Swierkosz, B. (2002): Kinetics of the propane oxidative dehydrogenation on vanadia/titania catalysts from steady-state and transient experiments, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 [1-2], Seite 277-288. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF5-45CDG39-7/2/9e7b8d63990ad8c6c9f607a1d4c8d125>
- [128] Grabowski, R. (2006): Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C₂–C₃ Alkanes on Oxide Catalysts, *Catal. Rev.* 48 [2], Seite 199-268. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01614940600631413>
- [129] Copéret, Christophe; Chabanas, Mathieu; Saint-Arroman, Romain Petroff und Basset, Jean-Marie (2003): Homogene und heterogene Katalyse - Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie, *Angew. Chem.* 115, Seite 164-191; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2003, 42, 156-181. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200390040>
- [130] Duchateau, R.; Cremer, U.; Harmsen, R.J.; Mohamud, S.I.; Abbenhuis, H.C.L.; van Santen, R.A.; Meetsma, A.; Thiele, S.K.-H.; van Tol, M.F.H. und Kranenburg, M. (1999): Half-Sandwich Group 4 Metal Siloxy and Silsesquioxane Complexes: Soluble Model Systems for Silica-Grafted Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics* 18 [26], Seite 5447-5459. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/om9904495>
- [131] Edelmann, F. T. (2003): *Metallasilsesquioxanes - Synthetic and Structural Studies*, Jutzi, P. und Schubert, U., *Silicon Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [132] A. Ladenburg (1874): 3. Ueber neue Siliciumverbindungen, *Liebigs Ann.*

- Chem. 173 [2], Seite 143-166. URL:
<http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18741730204>
- [133] A. Ladenburg (1872): Ueber die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und deren Derivate, Liebigs Ann. Chem. 164 [2], Seite 300-332. URL:
<http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18721640212>
- [134] Kipping, F. L. und Meats, J. A. (1915), J. Chem. Soc., Trans. 107, Seite 459-468.
- [135] Brown Jr., J. F. (1965), J. Am. Chem. Soc. 87, Seite 4317-4324.
- [136] Brown Jr., J. F. und Vogt Jr., L. H. (1965), J. Am. Chem. Soc. 87, Seite 4313-4317.
- [137] Feher, Frank J. (1986), J. Am. Chem. Soc., Seite 3850-3852.
- [138] Feher, Frank J. und Soulivong, Daravong (1999): Controlled cleavage of fully-condensed silsesquioxane frameworks: a revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic/organic materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 576 [Organic/Inorganic Hybrid Materials II], Seite 111-116.
- [139] Feher, Frank J. und Soulivong, Daravong (1998): Controlled cleavage of fully-condensed silsesquioxane frameworks: a revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic/organic materials, Polymer Preprints 39 [1], Seite 491-492.
- [140] Feher, Frank J.; Soulivong, Daravong und Eklund, Andrew G. (1998): Controlled cleavage of R₈Si₈O₁₂ frameworks: a revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic-organic materials, Chem. Comm. [3], Seite 399-400.
- [141] Xiao, Jun und Feher, Frank J. (2002): Copolymers of MMA and polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS) with thermal property enhancements, Polymer Preprints 43 [1], Seite 504-505.
- [142] Feher, Frank J.; Soulivong, Daravong; Eklund, Andrew G. und Wyndham, Kevin D. (1997): Cross-metathesis of alkenes with vinyl-substituted silsesquioxanes and sphaerosilicates: a new method for synthesizing highly-functionalized Si/O frameworks, Chem. Comm. [13], Seite 1185-1186.
- [143] Feher, Frank J.; Phillips, Shawn H. und Ziller, Joseph W. (1997): Facile and Remarkably Selective Substitution Reactions Involving Framework Silicon Atoms in Silsesquioxane Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 119 [14], Seite 3397-3398.
- [144] Feher, Frank J.; Soulivong, Daravong und Lewis, Gregory T. (1997): Facile Framework Cleavage Reactions of a Completely Condensed Silsesquioxane Framework, J. Am. Chem. Soc. 119 [46], Seite 11323-

11324.

- [145] Feher, Frank J.; Budzichowski, Theodore A.; Blanski, Rusty L.; Weller, Keith J. und Ziller, Joseph W. (1991): Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes: [(c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃], [(c-C₇H₁₃)₇Si₇O₉(OH)₃], and [(c-C₇H₁₃)₆Si₆O₇(OH)₄], *Organometallics* 10 [7], Seite 2526-2528.
- [146] Feher, Frank J.; Schwab, Joseph J.; Tellers, David M. und Burstein, Aaron (1998): A general strategy for synthesizing cubeoctameric silsesquioxanes containing polymerizable functional groups, *Main Group Chemistry* 2 [3], Seite 169-181.
- [147] Feher, Frank J. und Budzichowski, Theodore A. (1991): Heterosilsesquioxanes: synthesis and characterization of Group 15 containing polyhedral oligosilsesquioxanes, *Organometallics* 10 [3], Seite 812-815.
- [148] Feher, Frank J.; Lucke, Sabine; Schwab, Joseph J.; Lichtenhan, Joseph D.; Phillips, Shawn H. und Lee, Andre (2000): Hybrid materials from epoxide-substituted POSS frameworks, *Polymer Preprints* 41 [1], Seite 526.
- [149] Feher, Frank J.; Terroba, Raquel; Jin, Ren-Zhi; Lucker, Sabine; Nguyen, Frank; Brutchey, Richard und Wyndham, Kevin D. (2001): Major advances in the synthesis of POSS monomers, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 628 [Organic/Inorganic Hybrid Materials], Seite CC2 1 1-CC2 1 6.
- [150] Bakhtiar, Ray und Feher, Frank J. (1999): Mass spectrometric characterization of polyhedral oligosilsesquioxanes and heterosilsesquioxanes, *Rapid Comm. Mass. Spectr.* 13 [8], Seite 687-694.
- [151] Feher, Frank J.; Wyndham, Kevin D.; Baldwin, Richard K.; Soulivong, Daravong; Lichtenhan, Joseph D. und Ziller, Joseph W. (1999): Methods for effecting monofunctionalization of (CH₂:CH)₈Si₈O₁₂, *Chem. Comm.* [14], Seite 1289-1290.
- [152] Lee, Andre; Xiao, Jun und Feher, Frank J. (2005): New Approach in the Synthesis of Hybrid Polymers Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Physical and Viscoelastic Properties, *Macromolecules* 38 [2], Seite 438-444.
- [153] Phillips, Shawn H.; Blanski, Rusty L.; Svejda, Steven A.; Haddad, Timothy S.; Lee, Andre; Lichtenhan, Joseph D.; Feher, Frank J.; Mather, Patrick T. und Hsiao, Benjamin S. (2001): New insight into the structure-property relationships of hybrid (inorganic/organic) POSS thermoplastics, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 628 [Organic/Inorganic Hybrid Materials], Seite CC4.6.1-CC4.6.10.

- [154] Feher, Frank J.; Nguyen, Frank; Soulivong, Daravong und Ziller, Joseph W. (1999): A new route to incompletely condensed silsesquioxanes: acid-mediated cleavage and rearrangement of (c-C₆H₁₁)₆Si₆O₉ to C₂-[(c-C₆H₁₁)₆Si₆O₈X₂], Chem. Comm. [17], Seite 1705-1706.
- [155] Feher, Frank J.; Terroba, Raquel und Ziller, Joseph W. (1999): A new route to incompletely-condensed silsesquioxanes: base-mediated cleavage of polyhedral oligosilsesquioxanes, Chem. Comm. [22], Seite 2309-2310.
- [156] Feher, Frank J.; Wyndham, Kevin D. und Scialdone, Mark A. (1998): Octafunctionalized polyhedral oligosilsesquioxanes as scaffolds: synthesis of peptidyl silsesquioxanes, Chem. Comm. [14], Seite 1469-1470.
- [157] Feher, Frank J.; Schwab, Joseph J.; Phillips, Shawn H.; Eklund, Andy und Martinez, Eduardo (1995): Phosphine-Substituted Silsesquioxanes as Building Blocks for Organometallic Gels, Organometallics 14 [10], Seite 4452-4453.
- [158] Feher, Frank J. und Phillips, Shawn H. (1996): Reactions of an incompletely-condensed silsesquioxane with Ph₃PCH₂: a new procedure for derivatizing silsesquioxanes with important implications for the chemistry of silica surfaces, J. Organometal. Chem 521 [1-2], Seite 401-403.
- [159] Feher, Frank J.; Weller, Keith J. und Schwab, Joseph J. (1995): Reactions of Hydrosilsesquioxanes and Chlorosilsesquioxanes with Phosphoranes, Organometallics 14 [4], Seite 2009-2017.
- [160] Feher, Frank J.; Budzichowski, Theodore A.; Rahimian, Kamyar und Ziller, Joseph W. (1992): Reactions of incompletely-condensed silsesquioxanes with pentamethylantimony: a new synthesis of metallasilsesquioxanes with important implications for the chemistry of silica surfaces, J. Am. Chem. Soc. 114 [10], Seite 3859-66.
- [161] Feher, Frank J.; Newman, David A. und Walzer, John F. (1989): Silsesquioxanes as models for silica surfaces, J. Am. Chem. Soc. 111 [5], Seite 1741-1748.
- [162] Lichtenhan, Joseph D.; Vu, Ngo Q.; Carter, Jason A.; Gilman, Jeffrey W. und Feher, Frank J. (1993): Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes, Macromolecules 26 [8], Seite 2141-2142.
- [163] Schorzman, Derek A.; Wright, Michael E.; Feher, Frank J. und Jin, Ren-Zhi (2002): The synthesis and thermal curing of aryl-ethynyl terminated coPOSS imide oligomers; New inorganic/organic hybrid resins, Polymer Preprints 43 [2], Seite 1104-1105.
- [164] Lorenz, Volker; Fischer, Axel; Giessmann, Stephan; Gilje, John W.; Gun'ko, Yurii; Jacob, Klaus und Edelman, Frank T. (2000): Disiloxanediolates and

- polyhedral metallasilsesquioxanes of the early transition metals and f-elements, *Coord. Chem. Rev.* 206-207, Seite 321-368.
- [165] Pescarmona, P. P.; J.C. van der Waal und Maschmeyer, Thomas (2004): Fast, High-Yielding Syntheses of Silsesquioxanes Using Acetonitrile as a Reactive Solvent, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004 [5], Seite 978-983. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200300494>
- [166] Dijkstra, Tessa W.; Duchateau, Robbert; van Santen, Rutger A.; Meetsma, Auke und Yap, Glenn P. A. (2002): Silsesquioxane Models for Geminal Silica Surface Silanol Sites. A Spectroscopic Investigation of Different Types of Silanols, *J. Am. Chem. Soc.* 124 [33], Seite 9856-9864.
- [167] Duchateau, Robbert; Abbenhuis, Hendrikus C. L.; Van Santen, Rutger A.; Thiele, Sven K.-H. und Van Tol, Maurits F. H. (1998): Half-Sandwich Titanium Complexes Stabilized by a Novel Silsesquioxane Ligand: Soluble Model Systems for Silica-Grafted Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics* 17 [24], Seite 5222-5224.
- [168] Kickelbick, Guido (2005): Nanokompsite, *Chem. Unserer Zeit* 39, Seite 46-53.
- [169] Hendrikus C. L. Abbenhuis (2000): Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Metal-Containing Silsesquioxanes, *Chem. Eur. J.* 6 [1], Seite 25-32. URL: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000103\)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000103)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y)
- [170] Thomas, J. M.; Raja, R. und D. W. Lewis (2005): Heterogene Single-Site-Katalysatoren, *Angew. Chem.* 117 [40], Seite 6614-6641. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200462473>
- [171] Wada, Kenji; Yano, Kousuke; Kondo, Teruyuki und Mitsudo, Take-aki (2006): Preparation of palladium oxide nanoparticles-encapsulating porous oxide catalysts for oxidation utilizing a silsesquioxane ligand, *Catalysis Today* 117 [1-3], Seite 242-247.
- [172] Feher, Frank J. und Budzichowski, Theodore A. (1995): Silasesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry, *Polyhedron* 14 [22], Seite 3239-3253.
- [173] Murugavel, Ramaswamy; Voigt, Andreas; Walawalkar, Mrinalini Ganapati und Roesky, Herbert W. (1996): Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanols, Silanetriols, and Trisilanols, *Chem. Rev.* 96 [6], Seite 2205-2236.
- [174] Hambley, T. W.; Maschmeyer, T. und Masters, A. F. (1992), *Appl. Organomet. Chem.* 6, Seite 253-260.
- [175] Lorenz, V. und Edelmann, F. T. (2005), *Adv. Organomet. Chem.* 53, Seite

101-153.

- [176] Murugavel, R.; Walawalkar, M. G.; Dan, Meenakshi; Roesky, H. W. und Rao, C. N. R. (2004): Transformations of Molecules and Secondary Building Units to Materials: A Bottom-Up Approach, *Acc. Chem. Res.* 37 [10], Seite 763-774.
- [177] Duchateau, Robbert (2002): Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts, *Chem. Rev.* 102 [10], Seite 3525-3542.
- [178] Feher, F. J. und Walzer, J. F. (1991), *Inorg. Chem.* 30, Seite 1689-1694.
- [179] Wada, Kenji; Nakashita, Masashi; Yamamoto, Akihiro; Wada, Hiroshi und Mitsudo, Take-Aki (1997): Vanadium-containing silsesquioxane-catalyzed photo-assisted oxidation of hydrocarbons, *Chem. Lett.* [12], Seite 1209-1210.
- [180] Wada, K.; Nakashita, M.; Yamamoto, Y. und Mitsudo, T. (1998), *Chem. Comm.*, Seite 133-134.
- [181] <http://de.wikipedia.org/wiki/Matrix>.
- [182] Perutz, R. N. (1985), *Chem. Rev.* 85, Seite 77-96.
- [183] Perutz, R. N. (1985), *Chem. Rev.* 85, Seite 97-127.
- [184] Schnöckel, H. und Schnuck, S. (1987), *Chemie in unserer Zeit* 21, Seite 73-81.
- [185] Hallam, H. E. (1973): *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [186] Schrödinger, E. (1926), *Ann. Physik* 384, Seite 361-376.
- [187] Thomas, L.H. (1926), *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, Seite 542.
- [188] Fermi, E. (1928), *Z. Phys.* 48, Seite 73-79.
- [189] Kohn, W. (2003): Nobel Lecture 28. January 1999, Nobel-Lectures, Chemistry 1996-2000, World Scientific Publishing Co., Singapore.
- [190] Jensen, F. (2004): *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [191] Hohenberg, P. C. und Kohn, W. (1964), *Phys. Rev. B* 136, Seite 864-871.
- [192] Kohn, W. und Sham, L. J. (1965), *Phys. Rev.* 140, Seite 1133-1138.
- [193] Pople, John A. (2003): Nobel Lecture 8. December 1998, Nobel-Lectures, Chemistry 1996-2000, World Scientific Publishing Co., Singapore.
- [194] Kohn, W.; Becke, A. D. und Parr, R. G. (1996): Density Functional Theory of Electronic Structure, *J. Phys. Chem.* 100 [31], Seite 12974-12980.
- [195] Weizsäcker, C. F. (1937), *Phys. Z.* 38, Seite 176.
- [196] Atkins, P.W. (1996): *Memofix Physikalische Chemie: kurz und bündig von A-Z*, VCH, Weinheim.

- [197] Wang, Yue und Parr, Robert G. (1993), Phys. Rev. A 47, Seite 1591-1593.
- [198] Almbladh, C. O. und Barth, U. v. (1985), Phys. Rev. B 31, Seite 3231-3244.
- [199] Jones, Robert O. (1991): Calculation of molecular structures through a combination of density functional and molecular dynamic methods, *Angew. Chem.* 103 [6], Seite 647-657; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 630-640.
- [200] Cerperley, D. M. (1978), Phys. Rev. B 18, Seite 3126-3138.
- [201] Cerperley, D. M. und Alder, B. J. (1980), Phys. Rev. Lett. 45, Seite 566-569.
- [202] Vosko, S. H.; Wilk, L. und Nusair, M. (1980), Can. J. Phys. 58, Seite 1200-1211.
- [203] Slater, J. C. (1951), Phys. Rev. 81, Seite 385-390.
- [204] Dirac, P. A. M. (1929), Proc. Royal Soc. (London) A, 123, Seite 714-733.
- [205] Becke, A. D. (1988): Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A: Gen. Phys. 38 [6], Seite 3098-100.
- [206] Perdew, J. P. (1986), Phys. Rev. B 34, Seite 7406.
- [207] Perdew, J. P. (1986), Phys. Rev. B 33, Seite 8822-8824.
- [208] Jensen, V. R. und Børve, K. (1998), J. Comput. Chem. 19, Seite 947-960.
- [209] Perdew, J. D. und Wang, Y. (1986), Phys. Rev. B 33, Seite 8800-8802.
- [210] Becke, A. D. und Roussel, M. R. (1988), Phys. Rev. A 39, Seite 3761-3767.
- [211] Perdew, J. D. und Wang, Y. (1992), Phys. Rev. B 45, Seite 13244-13249.
- [212] Lee, Chengteh; Yang, Weitao und Parr, Robert G. (1988): Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B: Condens. Matter 37 [2], Seite 785-9.
- [213] Miehlich, Burkhard; Savin, Andreas; Stoll, Hermann und Preuss, Heinzwerner (1989): Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, Chem. Phys. Lett. 157 [3], Seite 200-6.
- [214] Harris, J. (1984), Phys. Rev. A 29, Seite 1648-1659.
- [215] Becke, A. D. (1993), J. Chem. Phys. 98, Seite 1372-1377.
- [216] Becke, Axel D. (1993): Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. 98 [7], Seite 5648-52.
- [217] Curtiss, Larry A.; Jones, Christopher; Trucks, Gary W.; Raghavachari, Krishnan und Pople, John A. (1990): Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds, J. Chem. Phys. 93 [4], Seite 2537-45.
- [218] Pople, John A.; Head-Gordon, Martin; Fox, Douglas J.; Raghavachari, Krishnan und Curtiss, Larry A. (1989): Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies, J. Chem. Phys. 90 [10],

Seite 5622-9.

- [219] Foresman, J. B. und Frisch, \AA E (1996): Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2. Auflage, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA.
- [220] Hehre, W. J.; Stewart, R. F. und Pople, J. A. (1969), J. Chem. Phys. 51, Seite 2657-2664.
- [221] Dunning, T. H. Jr. und Hay, P. J. (1976), Schaefer, H. F. III., Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York.
- [222] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R. und Pople, J. A. (1980), J. Chem. Phys. 72, Seite 650-654.
- [223] Hehre, W. J.; Ditchfield, R. und Pople, A. J. (1972), J. Chem. Phys. 56, Seite 2257-2261.
- [224] Binkley, J. S. und Pople, J. A. (1980), J. Am. Chem. Soc. 102, Seite 939-947.
- [225] Hay, P. Jeffrey und Wadt, Willard R. (1985): Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms scandium to mercury, J. Chem. Phys. 82 [1], Seite 270-83.
- [226] Hay, P. Jeffrey und Wadt, Willard R. (1985): Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals, J. Chem. Phys. 82 [1], Seite 299-310.
- [227] Wadt, Willard R. und Hay, P. Jeffrey (1985): Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements sodium to bismuth, J. Chem. Phys. 82 [1], Seite 284-98.
- [228] Bytheway, Ian und Wong, Ming Wah (1998): The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory, Chem. Phys. Lett. 282 [3,4], Seite 219-226.
- [229] McLean, A. D. und Chandler, G. S. (1980): Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$, J. Chem. Phys. 72 [10], Seite 5639-48.
- [230] Blaudeau, J.-P.; McGrath, M.P.; Curtiss, L.A. und Radom, L. (1997), J. Chem. Phys. 107, Seite 5016-5021.
- [231] Wachters, A. J. H. (1970): Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms, J. Chem. Phys. 52 [3], Seite 1033-6.
- [232] Hay, P. Jeffrey (1977): Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms, J. Chem. Phys. 66 [10], Seite 4377-84.
- [233] Raghavachari, Krishnan und Trucks, Gary W. (1989): Highly correlated systems. Ionization energies of first row transition metals from scandium to zinc, J. Chem. Phys. 91 [4], Seite 2457-60.

- [234] Binning Jr., R. C. und Curtiss, L. A. (1990): Compact contracted basis sets for third-row atoms: gallium-krypton, *J. Comput. Chem.* 11 [10], Seite 1206-16.
- [235] Curtiss, Larry A.; McGrath, Mark P.; Blaudeau, Jean-Philippe; Davis, Nancy E.; Binning Jr., Robert C. und Radom, Leo (1995): Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr, *J. Chem. Phys.* 103 [14], Seite 6104-13.
- [236] McGrath, Mark P. und Radom, Leo (1991): Extension of Gaussian-1(G1) theory of the bromine-containing molecules, *J. Chem. Phys.* 94 [1], Seite 511-16.
- [237] Houk, Kendall N.; Li, Yi und Evanseck, Jeffrey D. (1992): Übergangsstrukturen in pericyclischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen, *Angew. Chem.* 104, Seite 711-739; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 682-708.
- [238] Bader, Richard F. W. (1994): *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford
- [239] Bader, Richard F. W. (1991), *Chem. Rev.* 91, Seite 893-928.
- [240] Biegler-König, Friedrich und Schönbohm, Jens, AIM2000, Version 2.0, Copyright 2002.
- [241] Frunzke, Jan; Lein, Matthias und Frenking, Gernot (2002), *Chemie in unserer Zeit* 36, Seite 128-130.
- [242] Reed, A. E.; Curtiss, L. A. und Weinhold, F. (1988), *Chem. Rev.* 88, Seite 899-926.
- [243] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; R. E. Stratmann Jr.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; D. K. Malick; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S. und Pople, J. A. (2001): *Gaussian 98, Revision A.11.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [244] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; T. Vreven Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J.

- C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Nakajima, M. Ishida T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. und Pople, J. A. (2004): Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [245] R. Dennington II; Keith, Todd; Millam, John; Eppinnett, Ken; Hovell, W. Lee und Gilliland, Ray (2003): GaussView, Version 3.09, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [246] G.Schaftenaar und Noordik, J.H. (2000): J. Comput.-Aided Mol. Design 14, Seite 123-134.
- [247] Cook, Gerald K. und Mayer, James M. (1994): C-H Bond Activation by Metal Oxo Species: Oxidation of Cyclohexane by Chromyl Chloride, J. Am. Chem. Soc. 116 [5], Seite 1855-68.
- [248] Cook, Gerald K. und Mayer, James M. (1995): C-H Bond Activation by Metal Oxo Species: Chromyl Chloride Oxidations of Cyclooctane, Isobutane, and Toluene, J. Am. Chem. Soc. 117 [27], Seite 7139-56.
- [249] Gardner, Kimberly A. und Mayer, James M. (1995): Understanding C-H bond oxidations: H-abstraction and H-transfer in the oxidation of toluene by permanganate, Science 269 [5232], Seite 1849-51.
- [250] Gardner, Kimberly A.; Kuehnert, Linda L. und Mayer, James M. (1997): Hydrogen Atom Abstraction by Permanganate: Oxidations of Arylalkanes in Organic Solvents, Inorg. Chem. 36 [10], Seite 2069-2078.
- [251] Taylor, D. R. (1967), Chem. Rev. [67], Seite 317-359.
- [252] Griesbaum, K. (1966), Angew. Chem. 78, Seite 953-992; Angew. Chem., Int. Ed. 1966, 5, 933-946.
- [253] Krause, N.; Stephen, A. und Hashmi, K. (2004): Modern Allene Chemistry 2, Wiley - VCH Verlag GmbH.
- [254] Chan, T. H. und Ong, B. S. (1978), J. Org. Chem. 43, Seite 2994-3001.

- [255] Taylor, D.R. (1967), Chem. Rev. 67, Seite 317-359.
- [256] Coppola, G. M. und Schuster, H. F. (1984): Allenes in Organic Synthesis, Wiley + Sons, New York.
- [257] Camp, R. L. und Greene, F. D. (1968), J. Am. Chem. Soc. 90, Seite 7349.
- [258] Claesson, A. und Olsson, L.-I. (1979), J. Chem. Soc. Chem. Commun. [524-525], Seite 524-525.
- [259] Alexakis, A.; Marek, I.; Mangeney, P. und Normant, J. F. (1990), J. Am. Chem. Soc. 112 [8042-8047].
- [260] Chenser, J. H. B.; Howard, J. A. und Mile, B. (1985), J. Am. Chem. Soc. 107, Seite 4190-4191.
- [261] Briggs, Thomas S. (1968): New and unusual compounds of manganese: Manganese trioxide chloride, manganese dioxide dichloride, and manganese oxide trichloride with remarks on manganese(VII) oxide, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 [10], Seite 2866-2869.
- [262] Aschoff, B. (1860), Chem. Zentral. 31, Seite 838.
- [263] Aschoff, B. (1860): Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Übermangansäure, Monatsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin, Seite 474-485.
- [264] Franke, Br. (1887): Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf übermangansaures Kali, J. Prakt. Chem. 36, Seite 31-43.
- [265] Michel, D. und Doiwa, A. (1966): Über das Permanganylchlorid, Naturwissenschaften 53 [5], Seite 129-130.
- [266] Dumas, J. (1827): Note sur un Chlorure de manganese remarquable par sa volatilité, Ann. Chim. Phys. 36, Seite 81-82.
- [267] Vlieg, R. M. E.; Boudewijn, P. R. und Zandstra, P. J. (1976): The optical absorption and magnetic circular dichroism of chlorotrioxomanganese in the vapor phase, Chem. Phys. Lett. 39 [3], Seite 405-10.
- [268] Engelbrecht, Alfred und Grosse, Aristid V. (1954): The fluorides of permanganic and perrhenic acids, MnO_3F and ReO_3F , J. Am. Chem. Soc. 76, Seite 2042-5.
- [269] Diemann, E.; Varetti, E. L. und Mueller, A. (1977): The helium(He I) photoelectron spectra of the substituted permanganates MnO_3F and MnO_3Cl , Chem. Phys. Lett. 51 [3], Seite 460-3.
- [270] Aymonino, Pedro J.; Schulze, Hartmut und Mueller, Achim (1969): Transition-metal chalcogen compounds. The infrared and electronic spectra of MnO_3F , MnO_3Cl , ReO_3F , and CrO_3Cl , Z. Naturforsch. B 24 [12], Seite 1508-10.
- [271] Jasinski, Jerry P.; Holt, Smith L.; Wood, J. H. und Moskowitz, J. W. (1975):

- Calculated and experimental electronic structure of gaseous manganese fluoride oxide (MnO₃F) and manganese chloride oxide (MnO₃Cl), J. Chem. Phys. 63 [4], Seite 1429-44.
- [272] J. Spandl; J. Supe; Drews, T. und Seppelt, K. (2006), ZAAC 632, Seite 2222-2225.
- [273] Frei, H. und Nakata, M. (1992), J. Am. Chem. Soc. 114, Seite 1363-1372.
- [274] Pimentel, G.C. und Singmaster, K. A. (1989), J. Mol. Struct. 200, Seite 225-234.
- [275] Pimentel, G.C. und Singmaster, K. A. (1989), J. Mol. Struct. 194, Seite 215-238.
- [276] Torrent, Maricel; Deng, Liqun und Ziegler, Tom (1998): A Density Functional Study of [2+3] versus [2+2] Addition of Ethylene to Chromium-Oxygen Bonds in Chromyl Chloride, Inorg. Chem. 37 [6], Seite 1307-1314.
- [277] Torrent, Maricel; Deng, Liqun; Duran, Miquel; Sola, Miquel und Ziegler, Tom (1999): Mechanisms for the formation of epoxide and chlorine-containing products in the oxidation of ethylene by chromyl chloride: a density functional study, Can. J. Chem. 77 [9], Seite 1476-1491.
- [278] Schmoltener, A. M.; Huang, S. Y.; Brudzynski, R. J.; Chu, P. M. und Lee, Y. T. (1993), J. Chem. Phys. 99, Seite 1644-1653.
- [279] Havel, J.J. (1974), J. Am. Chem. Soc. 96, Seite 530-533.
- [280] Doerr, R.G. und Skell, P.S. (1967), J. Am. Chem. Soc. 89, Seite 4684-4687.
- [281] Liebman, J. F. und Greenberg, A. (1974), J. Org. Chem. 39, Seite 123-130.
- [282] Kikuchi, O.; Nagata, H. und Morihashi, K. (1985), J. Mol. Struct. 124, Seite 261-268.
- [283] Yamabe, S.; Minato, T. und Y.Osamura (1979), J. Am. Chem. Soc. 101, Seite 4525-4530.
- [284] Baird, N. C.; Gupta, R. R. und Taylor, K. F. (1979), J. Am. Chem. Soc. 101, Seite 4531-4535.
- [285] Lahti, P. M.; Rossi, A. R. und Berson, J. A. (1985), J. Am. Chem. Soc. 107, Seite 2273-2280.
- [286] Maier, G.; Reisenauer, H. P. und Rohde, B. (1982), Chem. Ber. 116, Seite 732-740.
- [287] Robinson, M. S.; Polak, M. L.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H. und Lineberger, W. C. (1995), J. Am. Chem. Soc. 117, Seite 6766-6778.
- [288] Turecek, F.; Drinkwater, D. E. und McLafferty, F. W. (1991), J. Am. Chem. Soc. 113, Seite 5958-5964.
- [289] Osamura, Y.; Borden, W. T. und Morokuma, K. (1983), J. Am. Chem. Soc. 105, Seite 5112-5115.

- [290] Hammond, B. L.; Huang, S.-Y. und W. A. Lester Jr. (1990), J. Chem. Phys. 94, Seite 7969-7972.
- [291] Chlu, Y.-N. und Abidl, M. S. F. A. (1982), J. Phys. Chem. 86, Seite 3288-3292.
- [292] B. A. Hess Jr.; Eckart, U. und Fabian, J. (1998), J. Am. Chem. Soc. 120, Seite 12310-12315.
- [293] Liberles, A.; Greenberg, A. und Lesk, A. (1972), J. Am. Chem. Soc. 94, Seite 8685-8688.
- [294] Iverson, A. A. und Rusell, B. R. (1972), Spectrochimica Acta 28A, Seite 447-454.
- [295] Atkins, P.W. (1990): Physikalische Chemie, VCH, Weinheim.
- [296] Forney, D.; Jacox, M. E.; Lugez, C. L. und Thompson, W. E. (2001), J. Chem. Phys. 115, Seite 8418-8430.
- [297] Schröder, D.; Shaik, S. und Schwarz, H. (2000), Acc. Chem. Res. 33, Seite 139-145.
- [298] Plattner, D. A. (1999), Angew. Chem. 111, Seite 86-89; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 82-86.
- [299] J. Yano; J. Kern; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; J. Biesiadka; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A. und Yachandra, V. K. (2006), Science 314, Seite 821-825.
- [300] Feher, Frank J. und Walzer, John F. (1991): Synthesis and characterization of vanadium-containing silsesquioxanes, Inorg. Chem. 30 [8], Seite 1689-94.
- [301] Fujihira, M.; Satoh, Y. und Osa, T. (1981), Nature 293, Seite 206-208.
- [302] Ruddy, D. A.; Ohler, N. L.; Bell, A. T. und Tilley, T. D. (2006), J. Catal. 238, Seite 277-285.
- [303] Furdala, Kyle L. und Tilley, T. Don (2003): Design and synthesis of heterogeneous catalysts: the thermolytic molecular precursor approach, Journal of Catalysis 216 [1-2], Seite 265-275.
- [304] J. Haber (1991): "Encapsulating in Catalysis", Pure Appl. Chem. 63, Seite 1227-1246.
- [305] Schüth, F. (2006), Chem. Unserer Zeit 40, Seite 92-103.
- [306] Arntz, D.; Höpp, M.; Jacobi, S.; J. Sauer; Ohara, T.; Sato, T.; Shimizu, N.; Prescher, G.; Schwind, H. und Weinberg, O. (2002): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [307] Hanna, T. (2004), Coord. Chem. Rev. 248, Seite 429-440.
- [308] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Brandt (2004), Angew. Chem. 116, Seite 2906-2910.

- [309] J. Bashkin; Green, M. L.H.; Poveda, M. L. und Prout, K. (1982), J. Chem. Soc. Dalton Trans., Seite 2485-2494.
- [310] Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H. und Preuss, H. (1990), Theor. Chim. Acta 77, Seite 123-141.
- [311] Martin, J. M. L. und Sundermann, A. (2001), J. Chem. Phys. 114, Seite 3408.
- [312] Peterson, K. A. (2003), J. Chem. Phys. 119, Seite 11099.
- [313] Roggan, S.; Schnakenburg, G.; Limberg, C.; Sandhöfner, S.; Pritzkow, H. und Ziemer, B. (2005), Chem. Eur. J. 11, Seite 225-234.
- [314] Klemperer, W. G. und Liu, R.-S. (1980), Inorg. Chem. 19, Seite 3863.
- [315] S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer (2005), Angew. Chem. 117, Seite 5393-5397; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5259-5262.
- [316] Cripps, H. N. und Kiefer, E. F. (1962), Org. Synth. 5, Seite 12-14.
- [317] Feher, F. J.; Newman, D. A. und Walzer, J. F. (1989), J. Am. Chem. Soc. 111, Seite 1741-1748.
- [318] Sheldrick, G. M. (1997): SHELXL-97, University of Göttingen
- [319] Sheldrick, G. M. (1997): SHELXS-97, University of Göttingen
- [320] Sheldrick, G. M. (1998): SHELXTL5.1, University of Göttingen
- [321] CRYSTAL IMPACT GbR (2005): Diamond 3.1a, Bonn.